

Identification et contrôle
de préparations galéniques
par chromatographie circulaire
sur papier

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon

le 21 Juin 1961

PAR

PRUM Albert

Né le 28 Octobre 1913, à Hénin-Liétard (P.-de-C.).

IMPRIMERIE DE TREVOUX

J. PÂTISSIER

1961

**IDENTIFICATION ET CONTRÔLE
DE PRÉPARATIONS GALÉNIQUES
PAR CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE
SUR PAPIER**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553627_0015

Identification et contrôle de préparations galéniques par chromatographie circulaire sur papier

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon

le 21 Juin 1961

PAR

PRUM Albert

Né le 28 Octobre 1913, à Hénin-Liétard (P.-de-C.).

IMPRIMERIE DE TREVOUX

J. PATISSIER

1961



PERSONNEL DE LA FACULTÉ

Doyen Honoraire	M. J. LÉPINE
Doyen (Correspondant de l'Institut)	M. H. HERMANN
Assesseur	M. M. LEVRAT

Professeurs Honoraires

MM. COLLET, GUIART, PATEL, LÉPINE, TRILLAT,
MOURIQUAND, MAZEL, GARIN, GATE, MARTIN, GABRIELLE, SANTY.

Professeurs

Physiologie	HERMANN	Clinique chirurgicale ...	BERTRAND
Clinique urologique.....	CIBERT	Chimie analytique phar-	
Physique biologique...	PONTHUS (<i>déta</i> <i>ché à Beyrouth</i>)	maceutique	BADINAND
Clin. neuro-psychiatrique		Pharmacie et pharmacol.	DREVON
et hygiène mentale....	DECHAUME	Méd. légale et déontologie	ROCHE
Thérapeutique chirurgic.		Parasitologie et patholo-	
et chirurgie opératoire.	ROCHET	gie exotique	COUDERT
Chimie organique et toxi-		Clinique d'Oto-Rhino-La-	
cologie	CHAMBON	ryngologie et d'Audio-	MOUNIER-
Clinique chirurgicale ...	WERTHEIMER	Phonologie	KUHN
Clinique médicale	P.-RAVAULT	Clinique ophtalmologique	PAUFIQUE
Clinique et Prophylaxie		Clinique de Dermatolo-	
cardio-vasculaires	FROMENT	gie, Syphiligraphie et	
Clinique médicale	CROIZAT	Allergologie	THIERS
Chimie biolog. et médic.	ENSELME	Clinique de pneumo-phti-	
Clinique chirurgicale ...	MALET-GUY	siologie	BRUN
Clin. de chirurgie ortho-		Traumatol. des membres	CREYSSSEL J
pédique et chir. infant.	GUILLEMINE	Cancérologie	DARGENT
Pharmacie galénique et		Anatomie pathologique..	GUICHARD
matière médicale	EEVOL	Pathologie gén. et expér.	GIRARD P.
Clinique gynécologique..	POLLOSSON	Anatomie	LATARJET
Clinique obstétricale...	PIGEAUD	Pathologie chirurgicale..	PEYCELON
Médecine du Travail....	BOURRET	Thérapeutique	GIRARD M.
Clinique médicale	LEVRAT	Pathologie médicale	VACHON
Hygiène et action sani-		Physio-pathologie des	
taire et sociale.....	SOHIER	voies respiratoires	GALY
Clinique stomatologique..	DUCLOS	Histologie	KEHL
Clin. médicale infantile		Radiologie	PAPILLON J.
et hygiène du 1 ^{er} âge..	BERNHEIM	Clin. des maladies infec-	
Biologie médicale et		tieuses	JEUNE
pharmacodynamie	JOURDAN	Hydrologie therap., cli-	
Botaniqu. et cryptogamie	NÉTIEN	matol. et écologie sociale	GONIN A.
		Bactériologie.....	MONNET P.

Professeurs à titre personnel

Physique nucléaire appliquée à la médecine.....	BERGER
Technologie pharmaceutique.....	DORCHE

Professeurs titulaires sans chaire

Obstétrique	BANSSILLON	Physiologie	CHATONNET
Parasitologie	ROMAN	Pharmacie et Pharmacol	CIER A.
Bactériologie	BEKTOYE A.	Chimie organique et toxi-	
Physiologie	CIER J. F.	cologie	PERROT

Maitres de Conférences - Agrégés

Anatomie pathologique...	FEROLDI	Hygiène	THIVOLET
Chimie biologique et mé-		Parasitologie	GARIN J.-P.
dicale	CREYSSSEL R.	Physique	MORET
Anatomie	DUROUX	Botanique et Cryptoga-	
Thérapeutique	BRETTE	mie	ODDOUX
Histologie	DUMONT L.		

Agrégés en exercice

Neuro-chirurgie	LECUIRE	Médecine générale	PLAUCHU M.
Obstétrique	MATHIEU J.	Médecine générale	TRAEGER J.
Orthopédie	MARION J.	Pathologie médicale	DEVIC M.
Propédeutique médicale.	PONT M.	Médecine légale	COLIN M.
Pathologie médicale	VIGNON G.	Neurologie	GUYOTAT J.
Pathologie médicale	REVOL L.	Obstétrique	DUMONT M.
Pathologie chirurgicale..	JAUBERT D. BEAUJET	Urologie	DURAND L.
Pathologie chirurgicale..	GUILLEMING G.	Chirurgie générale	DE MOURGUES
Obstétrique	BURTHIAULT	Médecine générale	DESPIERRES C.
Pédiatrie et puériculture	FRANCOIS R.	Chirurgie générale	FRANCILLON
Médecine générale	GUINET P.	Médecine du travail....	TOLOT F.
Pathologie chirurgicale..	SAUTOT J.	Chirurgie générale	SAUBIER E.
Chirurgie générale	MARION P.	Dermatologie	COLOMB D.
Chirurgie générale	MICHAUD P.	Neurol. et Psychiatrie..	SCHOTT B.
Oto-Rhino-Laryngologie..	GIGNOUX M.	Ophtalmologie	BONAMOUR G.
Stomatologie	FREIDEL Ch.		

Examinateurs de la Thèse :

M. G. NÉTIEN, *Président* ;
MM. REVOL, BADINAND, NOUVEL, *Assesseurs*.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.



A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES MAITRES

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. NETIEN

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR DE BOTANIQUE ET DE CRYPTOLOGIE

A MES JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR REVOL

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR DE PHARMACIE GALÉNIQUE ET MATIÈRE MÉDICALE
PHARMACIEN-CHEF DE L'HÔPITAL DU VINATIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR BADINAND

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET PHARMACEUTIQUE
PHARMACIEN-CHEF DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HÔPITAUX

MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ NOUVEL

MAÎTRE DE CONFÉRENCES

Avant-Propos

Arrivé au terme de ce travail, nous mesurons l'étendue de la dette de reconnaissance que nous avons contractée envers tous ceux qui ont bien voulu nous aider.

En premier lieu, nous sommes heureux de pouvoir exprimer tous nos remerciements et notre gratitude à Monsieur le Professeur NÉTIEN qui, après nous avoir inspiré le sujet de cette thèse, n'a cessé de nous prodiguer tout au long de son élaboration, les conseils les plus avisés. Il s'est toujours montré un guide éclairé, bienveillant et plein de sollicitude. Il nous a ouvert les portes de son laboratoire et a mis à notre disposition ses appareils, facilitant ainsi la poursuite de nos travaux.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur ODDOUX, agrégé de Cryptogamie qui nous a aidé de ses conseils et nous a fait profiter de ses connaissances. Nous lui conservons un souvenir dévoué.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur agrégé LACHARME, dont l'expérience et les enseignements nous ont été précieux.

Tous deux, ne ménageant ni leur peine ni leurs efforts, et avec l'amabilité qui les caractérise, nous ont été d'un grand secours.

Nos remerciements vont aussi à Madame MÉRY, Assistante, dont le dévouement et la gentillesse sont inépuisables. Son aide efficace nous a été très utile.

Nous remercions également les Laboratoires BOIRON, DAUSSE, GIFRER, GIVAUDAN, SOLYER et VERNIN, qui ont eu l'extrême amabilité de nous fournir avec bonne grâce et

sans compter les échantillons ainsi que tous les renseignements techniques sollicités.

Nous sommes très sensible à l'honneur que nous fait Monsieur le Professeur NÉTIEN en acceptant de présider notre Jury, ainsi que Messieurs les Professeurs REVOL et BADINAND et Monsieur le Professeur agrégé NOUVEL qui veulent bien s'intéresser à cet ouvrage et acceptent de l'examiner.

Introduction

L'identification et le contrôle des préparations galéniques des drogues végétales reposent essentiellement, d'après le Codex 1949, sur des essais physico-chimiques, et, lorsque cela est possible, sur un dosage des principes actifs. Néanmoins notre pharmacopée ne donne souvent que des indications générales portant (en particulier pour les teintures) sur le degré alcoolique, l'extrait sec, les caractères organoleptiques, qui sont loin d'apporter un moyen de diagnose précis. Les réactions d'identité sont rares, et, lorsqu'il s'agit d'un dosage physiologique, celui-ci est long et demande une expérimentation délicate.

Lorsqu'on s'adresse à des préparations galéniques d'usage courant, non inscrites au Codex, seules ou mélangées dans des spécialités pharmaceutiques, l'identification ou le contrôle sont encore plus délicats car il existe rarement dans la littérature des indications facilitant ce travail, d'autant plus que la constitution chimique n'est souvent que partiellement connue.

Le présent travail a pour objet de contribuer à résoudre quelques problèmes se rapportant aux préparations pharmaceutiques végétales choisies parmi celles qui peuvent se présenter à l'expert analyste et en fonction du matériel mis à notre disposition au laboratoire. Forcément limitée, notre contribution s'est entourée du maximum de critères permettant cette diagnose, en suivant la préparation de la drogue et en recherchant à l'échelle « préparation industrielle » si les normes établies pouvaient se vérifier.

Le plan adopté est le suivant :

En partant de l'espèce végétale, nous avons commencé à préparer au laboratoire quelques formes galéniques (teintures ou extraits fluides). Cette espèce a été prélevée sur place dans l'état de végétation où elle doit se

cueillir, identifiée, séchée dans les conditions habituelles, avec le maximum de précision, et ce dans plusieurs stations.

En outre, nous avons prélevé en herboristerie un échantillon dont nous avons essayé de vérifier l'identité.

Ces premières opérations ont constitué pour nous « les références de contrôle ».

Enfin, nous avons recherché si l'identification était possible dans les préparations industrielles commercialisées (teintures ou extraits fluides) et en fonction également de leur date de préparation.

Les plantes étudiées dans ce travail servent à la préparation de formes galéniques, que l'on trouve dans de nombreuses spécialités pharmaceutiques. Quelques-unes sont inscrites au Codex, mais pour la plupart d'entre elles, il y a peu d'essais permettant la diagnose ; c'est pour cette raison que nous avons choisi ces plantes à l'exclusion d'autres d'usage plus courant en thérapeutique, et pour le contrôle desquelles le Codex donne des méthodes analytiques.

Les progrès récents de la chromatographie sur papier ont facilité la caractérisation des éléments chimiques présents dans ces plantes ; pour sa rapidité, l'appareillage très simple et les résultats déjà acquis, nous avons retenu cette méthode dans ce travail.

Nous exposerons par la suite la technique suivie, qui a permis de développer l'objet de nos recherches.

Historique

Nous ne rappellerons pas la méthode chromatographique dans son détail : elle a été longuement décrite dans divers mémoires. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange en fonction de la vitesse de déplacement de ceux-ci sur une feuille de papier ou sur gel de silice, ou autre support, par rapport au solvant utilisé. La place des taches (spots), leur coloration à l'aide de réactifs, en fonction d'échantillons de référence, constituent des éléments importants pour la diagnose.

L'application de la chromatographie sur papier à la caractérisation des préparations pharmaceutiques végétales, est de date récente, et le nombre de publications sur ce sujet est relativement réduit par rapport à l'importance des documents accumulés. En fait, l'analyse d'une drogue requiert tout d'abord une « constance chimique » et le procédé amène une « pluralité » de « taches » qu'il est parfois difficile d'identifier.

Dans un travail récent, J.-P. VIEJO (1956) (62) a largement discuté de ce problème et au cours d'essais personnels, sur des drogues végétales avec lesquelles il préparait à chaud une teinture au 1/5^e avec de l'éthanol à différents titres, il a obtenu un « spectre » chromatographique caractéristique pour : Aloès, Aubépine, Bourdaine, Cévadille, Colombo, Curcuma, Droséra, Ellébore, Hamamélis, Noisetier, Rhapontic, Rhubarbe et Séné ; des résultats moins nets avec : Adonis, Boldo, Globulaire, Grindélia, Marron d'Inde, Muguet et Passiflore ; enfin, des résultats aberrants avec Armoise, Artichaut, Badiane, Gentiane et Valériane.

Pour les préparations galéniques, l'étude initiale remonte semble-t-il à FRANCK (1937) (17) qui a chromatographié sur colonnes les préparations officinales de la pharmacopée allemande.

Dès 1951, cette méthode a été appliquée pour la diagnose des teintures homéopathiques allemandes par

LANG W. (1951) (29), puis continuée par les travaux de P. HAGEDORN, H. EMLING et WULF (1952) (21) et enfin de L. HORHAMMER (24) et K. W. LEUE (1955). Les publications récentes d'une pharmacopée homéopathique des Laboratoires SCHWABE, actuellement en cours de rédaction sous la direction de H. SCHINDLER (58 et 59), donnent de nombreuses analyses chromatographiques de teintures végétales. De même, pour les teintures homéopathiques françaises nous avons les importantes contributions de L. ALLÈGRE (1958) (2) et J. SAINT-BLANCARD (1959) (56).

Dans différents pays, les chercheurs ont utilisé cette méthode pour les préparations galéniques végétales allopathiques et en particulier pour les teintures.

En Suisse, MIRIMANOFF et HAKIM (38) étudient les teintures alcaloïdiques (Belladone, Aconit, Noix vomique) puis J. BUCHI et H. SCHUMACHER (8) puis H. SCHMID et E. STEINEGGER (1957) (60), et enfin M. BOUCHARDY (1951) (6).

En Belgique, DENËL (1952) (13) analyse les extraits fluides de *Cratægus* et F. JAMINET (25-26) utilise fréquemment cette technique dans les expertises de médicaments végétaux.

En Italie, DI BACCO (1948) (14) et MARENGHI (1959) (35) étudient les teintures d'*Arnica* et de *Cratægus*.

En France, l'étude des teintures de la pharmacopée, bien que très proche des autres pays, n'a pas fait l'objet d'une étude d'ensemble, mais plusieurs drogues et les préparations faites à partir de ces plantes ont été étudiées par R. PARIS et ses collaborateurs (44 à 49) au cours d'importants travaux qui, outre l'intérêt dans la diagnose, ont surtout porté sur l'analyse phytochimique, la caractérisation et parfois le dosage du principe actif par densitométrie. Citons en particulier les travaux sur la chromatographie de dérivés flavoniques (45) la caractérisation de la choline (48) les travaux sur les drogues à anthraquinones.

R. PARIS a insisté sur l'excellence de la méthode chromatographique et également électrophorétique pour le contrôle des médicaments d'origine végétale.

PREMIÈRE PARTIE

**Chromatographie circulaire
sur papier**

LES PROCÉDÉS

Parmi les nombreuses techniques utilisées en chromatographie sur papier, nous avons retenu ici pour nos recherches, la chromatographie circulaire. Il s'agit d'un procédé dans lequel le solvant se déplace radialement en entraînant les constituants qui se déposent sous forme d'anneaux concentriques. A notre connaissance, RUTTER (55) est le premier à avoir utilisé ce procédé.

L'appareillage, très simple, était constitué par 2 boîtes de Pétri séparées par un papier filtre dans lequel on avait découpé une languette de 2,5 cm. La forme et le découpage, variables suivant les auteurs, déterminent la vitesse du développement : GIRI (20) BERLINGOZZI, SERGHI G. et NICHI P. (5).

La languette étant plongée dans le solvant placé dans le récipient inférieur, les constituants se séparent en formant des cercles concentriques sur le papier filtre.

Ce procédé d'une grande simplicité a eu de très grandes variantes, en ce qui concerne la façon dont est déposé l'échantillon sur le papier filtre ou l'arrivée du solvant.

On peut ramener à 3 procédés cette chromatographie circulaire :

1° L'échantillon étant placé au centre du papier, le solvant arrive goutte à goutte au-dessus du chromatogramme.

2° En utilisant une mèche de coton ou un papier filtre ou un tube capillaire, le solvant placé en-dessous monte par capillarité : on réalise ainsi la jonction solvant-papier.

3° Par l'intermédiaire d'une bande découpée dans le papier à chromatographie et trempant dans le solvant (méthode de RUTTER).

La chromatographie circulaire sur papier donne une série de zones qui correspondent aux spots de la chromatographie verticale. La rapidité d'apparition de ces zones

circulaires est fonction du solvant, des substances à entraîner et de l'appareillage : G. CARONNA (10) a utilisé un développement très rapide : quelques minutes, en utilisant des disques tournants. A l'heure actuelle, la chromatographie circulaire permet une séparation en quelques minutes des constituants chimiques comme les amino-acides ; des appareils connus sous le nom de chromatofuges ont utilisé la force centrifuge pour réaliser cette séparation : J. DAUPHIN (12), H. J. Mc DONALD (32-33-34).

En principe, la chromatographie circulaire est plus rapide que la chromatographie verticale.

La chromatographie circulaire permet difficilement un examen bi-dimensionnel, mais on peut pallier cet inconvénient en découpant les zones repérées sous forme d'anneaux et en remplaçant un anneau sur un autre disque de papier. Un solvant nouveau peut être alors utilisé et une chromatographie bi-dimensionnelle ainsi réalisée : GAITON et AIRAN (18).

Nous savons, d'après CARLES (9) que la chromatographie circulaire est d'autant plus intéressante que les substances à séparer ont des Rf plus faibles.

APPAREILS UTILISÉS

Nous avons retenu pour nos expériences, après plusieurs essais, l'appareil préconisé par SAVOIA (57) qui a donné de meilleurs résultats que celui de KAWERAU.

I. — Appareil de Kawerau.

Cet appareil est constitué de 2 soucoupes en verre, à bords rodés, entre lesquels est glissé un disque de papier. La substance à analyser est placée à 2 cm du centre où se fait l'arrivée du solvant, à l'aide d'un tube capillaire placé sous la feuille. La réserve de solvant se trouve dans un petit cristalliseur incorporé à l'appareil.

L'appareillage est vendu avec un jeu de feuilles WHATMAN n° 1 ou n° 4, lesquelles sont préparées pour effectuer 5 examens chromatographiques simultanés. Cet appareil n'a pas donné de résultats aussi bons que celui décrit dans la technique de SAVOIA.

II. — Appareil de Savoia (56).

L'appareil est constitué de 2 cristallisoirs, à bords rodés, de grand diamètre, dont les dimensions exactes sont :

hauteur du cristallisoir : 17 cm ;
diamètre du cristallisoir : 35 cm ;
volume des cristallisoirs : 32,69 l.

Dans le cristallisoir inférieur nous plaçons une boîte de PÉTRI contenant la phase mobile.

Nous préparons une feuille de papier pour chromatographie (Arches 304), de 40 cm $\times$ 40 cm sur laquelle nous traçons au centre, une circonférence de 5 cm de rayon. Dans ce cercle, nous traçons 2 bandes de plan de 2 cm de largeur, leurs axes sont perpendiculaires entre eux au centre de ce cercle. Nous évidons les parties de ce cercle extérieures aux bandes de plan. L'intersection des deux bandes de plan forme un carré que nous coupons suivant les diagonales, libérant ainsi 4 languettes (42).

Nous déposons à 1 cm de la pointe de chaque languette, sous la forme d'un trait, le produit à analyser. Les languettes sont alors pliées perpendiculairement à la feuille de papier.

Par capillarité le solvant migre le long des languettes, puis en cercles concentriques, va déposer les diverses substances chimiques composant l'échantillon.

Nous avons travaillé constamment avec 4 ou 6 languettes bien que SAVOIA indique que l'on peut travailler avec 12 languettes, ce qui réalise autant de chromatogrammes, mais nous avons pu constater que les séparations étaient moins bonnes lorsque l'on employait plus de 6 languettes.

La technique de SAVOIA permet de réaliser des chromatographies circulaires multiples à condition de disposer d'un appareillage spécial qui peut être construit en verrerie, mais nous n'avons pu nous le procurer.

COMPARAISONS ENTRE CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE ET CHROMATOGRAPHIE VERTICALE

Le procédé que nous préconisons n'est pas le plus courant. La chromatographie verticale, ascendante ou descendante, répond à de nombreux cas. Si nous adoptons le procédé de la chromatographie circulaire, c'est que nous avons pu constater, avec les extraits végétaux, des séparations plus nettes, évitant les « traînées », ce qui facilite la lecture.

La séparation des constituants de Rf élevé est sans doute moins fine, mais leur révélation sous forme de bandes en demi-cercle qui correspondent aux spots de l'analyse verticale, est plus visible. G. FAUGÉRAS et G. DILLMAN (16) signalent que ce procédé ne permet pas une séparation très complète, il nous a néanmoins paru suffisant dans l'étude des exemples cités dans ce mémoire. Il est toujours intéressant de comparer les résultats avec ceux obtenus avec des chromatographies ascendantes ou descendantes et l'on trouvera quelques observations dans l'exposé de ce travail.

Signalons que, dans le texte, nous garderons la dénomination actuelle « spot » alors qu'il s'agit de bande et non de « tache » comme dans la technique habituelle.

MÉTHODE EMPLOYÉE

Nous avons opéré en chambre noire à une température de 18 degrés.

Choix du papier.

Nous avons utilisé les papiers Whatman n° 1 et n° 4 Arches 302 et 304. Les meilleurs résultats obtenus sont donnés par Arches 302 et 304, ce dernier, plus épais se plaçant mieux entre les 2 cristallisoirs.

Quantité déposée sur le papier.

Nous avons placé les gouttes sur les languettes du disque, à l'aide d'une micro-pipette graduée en centième de millilitre et d'une contenance d'un dixième de millilitre.

Nous avons déposé selon la méthode habituelle puis séché à l'aide d'un séchoir électrique, un volume de 1/10 de millilitre sur 2 cm de longueur pour les teintures et 2/100 de millilitre sur 2 cm de longueur pour les extraits fluides. Ces normes ont été adoptées après de multiples essais.

Choix du solvant.

La littérature nous offre de nombreux solvants ; pour l'étude que nous voulions entreprendre, l'application dans le domaine des extraits végétaux était forcément limitée.

Après plusieurs essais, nous avons fixé notre choix sur les mélanges suivants :

I — *Mélange de PARTRIDGE* :

n-butanol 40 — acide acétique 10 — eau 50 (4-1-5),
phase aqueuse et phase organique.

II — *Mélange azéotropique monophasique de MACHEBŒUF* :

n- butanol 30 — acide acétique 48 — eau 22.

III — *Mélange préconisé par R. PARIS et J.-P. VIEJO (49)* :

alcool isoamylique 3 — éther de pétrole 1 — acide acétique 3 — eau 3 (3-1-3-3).

Ces 3 mélanges ont été utilisés systématiquement dans chaque préparation.

Pour quelques cas particuliers, nous avons procédé à des séparations à l'aide d'autres solvants. La description en sera donnée pour chaque drogue.

RÉVÉLATION DES SPOTS ET RÉACTIFS UTILISÉS

Les réactifs habituellement utilisés pour cette révélation ont été choisis en fonction des principes actifs à déterminer.

Etant donné la diversité des analyses effectuées sur les préparations galéniques, nous ne pouvons donner une liste complète des réactifs révélateurs. Un des premiers est la lumière ultra-violette filtrée utilisée systématiquement après séchage du chromatogramme.

Le deuxième révélateur a consisté en vapeurs ammoniacales qui modifient la couleur des teintes de fluorescence et donnent des renseignements généraux sur les principes actifs.

Le troisième révélateur a été le chlorure d'aluminium (solution éthanolique à 2 %) qui fait apparaître les hétérosides flavoniques en jaune en lumière du jour et en lumière ultra-violet filtrée, la fluorescence vire du jaune au vert.

Le quatrième révélateur a été la potasse alcoolique à 5 % qui révèle les hétérosides anthraquinoniques et flavoniques (en rose pour les premiers et jaune pour les seconds).

Pour chaque examen nous avons utilisé ces 4 réactifs. Nous donnons les tableaux de références en nous servant de ces tests.

Ensuite, pour l'étude plus détaillée de chaque drogue, nous avons procédé à d'autres révélations à l'aide des réactifs généralement utilisés en chromatographie. En voici la liste :

- Réactifs alcaloïdiques (Réactif de DRAGENDORFF et au chloro-iodo-platinate de potassium).
- Réactifs des flavonoïdes : perchlorure de fer, éthanol à 2 % ; acétate de magnésium, éthanol à 5 %.
- Réactifs des tanoïdes : perchlorure de fer ; permanganate de K.
- Réactifs des dérivés quinoniques : acétate de nickel, éthanol à 5 %.
- Réactif des hétérosides à noyau coumarique : potasse alcoolique à 5 %.
- Réactif des saponoides : trichlorure d'antimoine, solution saturée chloroformique.
- Réactif des cardénolides : Réactif de TESCHE. Solution méthanolique à 2 % d'acide 3-5 dinitrobenzoïque.

Pour quelques cas particuliers, nous ajouterons dans le texte, d'autres réactifs nécessaires.

INTERPRÉTATION DES SPOTS ET CALCUL DES Rf

D'après CARLES (9) les Rf des spots sont généralement plus élevés en chromatographie circulaire que dans les chromatographies verticales. Il paraît donc impossible de comparer dans une expertise, pour une drogue déterminée, les chiffres des Rf en chromatographie verticale avec ceux que nous obtenons. Pour comparer nos résultats avec ceux de la chromatographie verticale, nous ne devons pas calculer le Rf mais le rapport des carrés des distances parcourues par le solvant et la substance. Nous avons essayé de faire correspondre à certains spots révélés les substances chimiques à identifier. Lorsque cela a été possible le produit de référence a été chromatographié dans les mêmes conditions.

Interprétation de la couleur.

La difficulté dans ces analyses est tout d'abord d'interpréter la couleur examinée en fluorescence. Suivant l'expérimentateur, la teinte donnée peut varier et à l'exclusion des couleurs fondamentales, chaque observateur apporte un coefficient personnel qui est préjudiciable à l'examen.

Dans nos tableaux, nous avons fait suivre de une, deux, ou trois croix les spots les plus fluorescents, et nous avons mis entre parenthèses les spots peu caractéristiques ou peu visibles.

Lorsqu'il s'agit avec un extrait végétal, d'obtenir un chromatogramme standard qui soit un chromatogramme de référence, il faut pouvoir utiliser des procédés qui ne prêtent pas à discussion.

La comparaison de nos chromatogrammes, avec ceux présentés par d'autres auteurs est loin d'aider dans la diagnose. La recherche d'une teinte apparaît toujours difficile, seule reste en fin d'analyse, la caractérisation d'un principe actif défini.

Il s'agirait donc de pouvoir conserver les papiers avec les teintes initiales observées, or, de telles préparations se conservent mal et très rapidement les couleurs s'estompent.

Nous avons pallié cet inconvénient par l'emploi de la photographie en couleurs. Nous utilisons des papiers Ektachrome, un filtre anti U.V. Wratten 2B, un appareil Rolleiflex avec objectif 3,9.

La réussite du film est fonction de l'intensité de fluorescence des couleurs et il est difficile de donner un temps de pose et un diaphragme standard. Chaque photographie est un cas particulier. Généralement le temps de pose est de 80 secondes avec ouverture 3,9.

La photographie en couleurs des chromatogrammes a été étudié par ABELSON (1).

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES

Dans le présent travail, qui utilise des disques à 4 languettes, chaque examen se présente sous la forme de bandes en arc de cercle, ce qui correspond aux spots de la chromatographie verticale.

Le nombre de cercles, l'épaisseur, la disposition et la couleur, sont autant de caractères facilitant la diagnose.

Le Rf est calculé, comme dans la technique verticale, en prenant le milieu de la bande.

Nous avons représenté par le dessin et la photographie chaque chromatogramme correspondant à la préparation galénique exécutée au laboratoire. Ce matériel sert de référence pour le contrôle des préparations commerciales.

DEUXIÈME PARTIE

**Analyse
en chromatographie circulaire
de quelques préparations
galéniques**

1. Absinthe officinale

ou Grande Absinthe

ARTEMISIA ABSINTHIUM L.

Composées

PARTIE EMPLOYÉE.

La grande absinthe est inscrite au Codex. Les feuilles et les sommités fleuries sont employées dans différentes préparations.

La teinture de feuilles d'absinthe était inscrite au Codex 1884 et était préparée avec 1/5 de plantes et éthanol à 60°. Elle n'est plus inscrite au Codex 1949.

L'industrie pharmaceutique nous fournit des teintures au 1/5 à l'éthanol à 60°.

COMPOSITION CHIMIQUE.

- 1 huile essentielle contenant thuyone et thuyol.
- Azulène.
- Glucosides amers : absinthine, anabsinthine.
- Des lactones sesquiterpéniques (hydroxypélénolide), Cétolactone, Hydrolactone.
- Flavonol : Artémisépine, Artémépine.
- Flavone : hydroxy-5-pentaméthoxy-3-3'-4'-6-7 flavone.
- Coumarones : méthoxy-6-méthyl-2-coumarone.
éthoxy-6-méthyl-2-coumarone.
- Vitamine C et vitamine B6

FORMES GALÉNIQUES PRÉPARÉES.

— Teintures préparées avec échantillons de plantes fleuries (101) et non fleuries (100) prélevés en herboristerie.

— Teintures préparées avec plantes récoltées, fleuries (102) et non fleuries (103) dans les collections du Jardin Botanique de la Faculté, et en montagne (104) en Aime (Savoie).

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

— Teintures commerciales 105-106-107-108.

— Teinture-mère homéopathique (éthanol à 80° au 1/10 de plante fleurie fraîche) (110).

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES.

Couleur : brun vert. Saveur amère. Odeur particulière.

Gouttes au gramme : 52 en moyenne.

Extrait sec : varie de 1,5 à 3,5 %.

RÉACTIONS D'IDENTITÉ.

On distille 15 g. de teinture au B.-M. ; sur le distillat on recherche la thuyone, sur le résidu : l'absinthine.

I. — Recherche de l'absinthine.

On ajoute au résidu un peu d'eau ammoniacale et de la chaux éteinte, on épuise par l'éther. On évapore cet éther et on ajoute 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. On obtient une coloration rouge violet qui, avec une goutte d'eau vire au bleu violacé : réaction de l'absinthine.

II. — Recherche de la thuyone (réaction de LEGAL).

Au distillat, on ajoute 2 ml de sulfate de zinc à 10 % et une solution de nitroprussiate de sodium à 5 % sans acide carbonique. On attend une minute. On ajoute 2 à 3 ml d'acide acétique glacial. Il doit apparaître un précipité rouge.

Résultats :

TEINTURES	THUYONE		ABSINTHINE
	Précipité	Couleur	
103-104	+++	rouge	bleu violacé
100	++	jaune	marron laiteux
101	+	marron rouge	rosé
102	+	rouge	bleu violacé
108	++	jaune	marron rouge
107	++	rouge	marron rouge
105-106	+	rouge	marron rouge
110	+++	très rouge	rougeâtre

III. — Réaction de MONNIER et DUPARC.

A 4 ml de teinture, on ajoute 5 ml d'une solution à 4 % d'acide 3-5 dinitrobenzoïque dans l'éthanol puis

3 ml de NaOH, 4 N ; on agite, on filtre et on obtient une liqueur de teinte rouge qui vire rapidement au rouge porto.

Résultats :

Teintures : 102-103-104-106-110	+++
107	+
100-105-108	—

ETUDE DE CES TEINTURES PAR CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teintures préparées au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Les chromatogrammes obtenus à partir des teintures de plantes fleuries cueillies en montagne et dans notre région sont les mêmes (102 et 104).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rose vif	rose	rose	rose
0,92	(gris ocre)	gris ocre		
0,82	bleu ++	vert fl. ++	jaune	vert clair
0,70	bleu +++	vert fl. ++	jaune	vert clair
0,50	jaune ocre	jaune ocre		
0,46	bleu clair ++	bleu clair +	bleu clair	bleu clair
0,43	bleu fl. +++	vert fl. ++	jaune	vert clair
0,35	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle

Action des autres réactifs révélateurs.

Perchlorure de fer (Pas de coloration).

R. de DRAGENDORFF (trace de choline, Rf : 0,58).

R. au trichlorure d'antimoine (tache gris violacé à 0,97).

L'analyse chromatographique correspondant à la teinte n° 101 donne une fluorescence plus faible.

Les teintures de plantes non fleuries (100 et 103) présentent une variation : obtention d'une tache jaune (spot à 0,50) sous l'action du chlorure d'aluminium et de la potasse alcoolique et disparition des taches bleues à des Rf de 0,46 et 0,82. Les vapeurs ammoniacales révèlent (n° 100) une tache bleu violacé à 0,82.

b) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau
(3-1-3-3).

Les chromatogrammes obtenus à partir de plantes fleuries sont exactement les mêmes.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rose vif	rose vif	rose	rose
0,90	(gris violet)	violet	(violacé)	(violacé)
0,80 à 0,70	bleu ++	vert +++	jaune	vert clair
0,62	jaune pâle	jaune ocre		
0,51	bleu	bleu	bleuté	bleuté
0,46	(ocre)	(jaune)		
0,40	bleuté	vert	jaune	vert clair
0,35	jaune ocre	jaune ocre	jaune	vert clair

Cette chromatographie révèle également des différences dans l'examen des teintures de plantes non fleuries (n^{os} 100 et 103) ; en particulier la bande très étendue bleue (spot 0,70 à 0,80) se dédouble en deux bandes (Rf 0,70 et 0,80) ; seule la tache à 0,70 vire au vert (avec NH₃) ; jaune (AlCl₃) ou vert clair (KOH), l'autre (0,80) garde sa teinte initiale. Signalons également que la teinture 103 possède une tache supplémentaire bleue (Rf 0,56) devenant verte sous l'action de NH₃ et jaune sous l'action de la potasse alcoolique et du chlorure d'aluminium.

c) SOLVANT AZÉOTROPE :

Butanol - acide acétique - eau (30-48-22).

Les chromatogrammes obtenus avec des teintures de plantes fleuries sont identiques.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,94		bleu	bleuté	(bleuté)
0,84	bleu clair +	jaune cit. ++	jaune	jaune vert
0,79	bleu ++	bleu vert		
0,62		(bleuté)		
0,58	jaune	(jaune)	(jaune)	(jaune)

Même observation que précédemment. Atténuation des teintes, la bande jaune à Rf 0,58 est moins visible pour les teintures de feuilles.

II. — Comparaison avec les teintures commerciales.

Les teintures 105, 106, 108 donnent exactement les mêmes chromatogrammes que la teinture témoin 101 préparée avec un échantillon d'herboristerie. La teinture 107 fournit un chromatogramme différent : elle possède, à la place du spot bleu (0,70) en PARTRIDGE ou mélange 3-1-3-3 et 0,97 (azéotrope) un spot jaune ne changeant pas sous l'action des réactifs.

La teinture homéopathique fournit un chromatogramme identique quoiqu'un peu plus pâle que le témoin.

Conclusions.

Nous constatons que :

— Les plantes fleuries récoltées en différentes localités fournissent des analyses semblables (Alpes et région lyonnaise, montagne et plaine).

— Les teintures de plantes fleuries peuvent se différencier des préparations effectuées avec des feuilles, mais avec une certaine difficulté.

— Les teintures commerciales 105-106-108 fournissent des chromatogrammes identiques à ceux obtenus avec la teinture préparée avec des plantes fleuries provenant d'un lot d'herboristerie.

— Une plante cueillie, puis séchée et mise immédiatement en teinture donne un chromatogramme bien plus fluorescent. Il semble donc que le vieillissement de la plante provoque une diminution de ces éléments avec parfois des changements de teinte révélés sous la lumière U.V. filtrée.

En résumé.

— Le lieu de récolte ne semble pas influencer la chromatographie dans le cas de *Artemisia Absinthium*.

— On distingue avec difficulté les plantes non fleuries des plantes fleuries.

Dans l'ensemble nous avons pu retrouver, pour les préparations commerciales, des chromatographies semblables à celles des témoins. Signalons toutefois, le vieillissement et l'état de la plante dans cette diagnose et la possibilité de retrouver avec les réactifs révélateurs la présence de flavonosides.

2. Arnica

ARNICA MONTANA L. Composées radiées

PARTIE EMPLOYÉE.

L'Arnica est inscrite au Codex. En France, les préparations se font à partir des fleurs. La plante entière, les rhizomes et les feuilles ont été également utilisés.

HABITAT ET RÉCOLTE.

Cette plante croît surtout sur les terrains siliceux. Elle se rencontre dans les pâturages des montagnes : Vosges, Alpes, Plateau central, Cévennes, Pyrénées et même dans les plaines : Landes, Berry, Orléanais.

Elle croît dans toute l'Europe depuis la Scandinavie jusqu'au Nord de l'Espagne, au Portugal, en Italie et dans les Balkans.

Les capitules floraux se récoltent au début de la floraison. Le séchage doit être rapide et les fleurs doivent être conservées au sec car l'humidité les altère et les noircit.

PRÉPARATION.

La teinture d'Arnica est inscrite au Codex. Elle est préparée avec 200 g de fleurs pour 1.000 g d'éthanol à 60°.

L'industrie pharmaceutique livre aussi des extraits fluides préparés avec de l'éthanol à 60°.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Les fleurs d'Arnica contiennent :

- des traces d'essence à base d'acides formique, acétique, isobutyrique, valérianique, laurique, palmitique, oléique,
- des hydrocarbures (n-triacontane),
- des quinones : diméthyl thymo-hydroquinone,

- de l'alcool carnaubylque (tétracosanol),
- de l'arnicine,
- de l'acide gallique,
- de la choline,
- des alcools triterpéniques : arnidentiol et faradiol,
- des stérols : arnistérine,
- des caroténoïdes : zéaxanthine, héliénine, éloxanthine,
- des flavonoïdes,
- inuline, résine, cire.

FORMES ÉTUDIÉES.

Teintures.

— Une teinture préparée au laboratoire (600) avec un échantillon d'herboristerie.

— Teintures commerciales (601-602-603-604-605). Les teintures 602 et 604 sont très anciennes.

— Une teinture-mère homéopathique (610) plante fraîche.

Extraits fluides.

— Un extrait fluide préparé au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie (620).

— Extraits fluides commerciaux 621-622 préparés avec de l'éthanol à 60°.

CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ORGANOLEPTIQUES.

Teintures.

Liquide jaune brunâtre.

Odeur caractéristique de la fleur d'arnica, saveur amère. Précipite par l'addition de son volume d'eau.

Extrait sec varie de 2,8 à 3,7 %.

Nombre de gouttes au gramme : 60.

Extraits fluides.

Liquide brun foncé.

Odeur caractéristique de la fleur d'arnica, saveur amère.

Extrait sec : voisin de 15 % à 18 %.

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE DE CES PRÉPARATIONS

I. — Teinture préparée au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase organique.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + AlCl ₃	U. V. + KOH
0,98	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,97		bleu violet +		bleu mat +
0,95		(ocre)	(vert)	(jaune)
0,90	bleu + + +	bleu vert + +	vert clair +	jaune +
0,76	bleuté	vert + +	jaune +	jaune + +
0,65	ocre jaune	ocre jaune + +	jaune + +	jaune + +
0,58	bleu violacé	bleu violacé +		
0,52	crème bleuté	vert + +	jaune + +	jaune + +
0,48	(ocre)	ocre	jaune ocre	jaune ocre
0,40	bleuté	bleuté	(bleuté)	(bleuté)

Par comparaison avec des témoins il a été décelé :

— des traces d'acide gallique à 0,76 révélées par le perchlorure de fer,

— de la choline à 0,58 révélée par le réactif de DRAGENDORFF,

— une autre substance non identifiée à Rf : 0,97,

— le trichlorure d'antimoine fait apparaître :

2 spots rouge violacé, à 0,97 et 0,52,

2 spots vert jaune à 0,85 et 0,76,

2 spots jaunes à 0,95 et 0,65.

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase aqueuse.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + AlCl ₃	U. V. + KOH
0,97		bleuté		bleu mat +
0,90	bleu +	vert fl. + +	vert clair fl. +	jaune +
0,84	gris violet + +	brun violacé +	ocre	violet
0,80	bleu + +	vert jaune + +	jaune +	jaune +
0,72	bleu +	bleu	(bleuté)	(bleuté)
0,55	violet foncé	violet foncé	violet	violet
0,33	jaune ocre +	jaune ocre	vert fl. +	jaune +
0,26	ocre	ocre	(vert)	(jaune)

Traces d'acide gallique à 0,97, de choline à 0,98.

Le trichlorure d'antimoine révèle :

1 spot rouge à 0,97.

2 spots jaune vert fl. à 0,84 et 0,34,

2 spots jaunes à 0,80 et 0,26.

c) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - eau - acide acétique
(3-1-3-3).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rose)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,98		bleu violet +		bleu mat +
0,96		(bleu vert)		
0,89		ocre	vert +	jaune ++
0,80	bleu cl. fl. +++	vert clair fl. +++	vert clair +	jaune +
0,70	gris bleu	vert	(traces jaunes)	(traces jaunes)
0,60	jaune +++	jaune ++	jaune +	jaune +
0,55	bleu violet ++	bleu +		
0,50	gris violet ++	ocre +	jaune ++	jaune ++
0,40		bleuté		
0,30	jaune +	jaune +	(jaune)	(jaune)
0,22	crème	crème		

Traces d'acide gallique à 0,60.

Le trichlorure d'antimoine révèle :

2 spots rouge violacé à 0,97 et 0,40,

2 spots jaune vert fl. à 0,83 et 0,70,

2 spots jaunes à 0,60 et 0,50.

II. — Teintures commerciales.

Toutes les teintures commerciales donnent dans l'ensemble les mêmes chromatogrammes que la teinture témoin. Les variations observées sont les suivantes :

— Le spot ocre à 0,89 (isoamylique) ou 0,95 (PARTRIDGE) est plus marqué sur les chromatogrammes des teintures 601 et 605.

— Les spots jaune ocre à 0,33 et 0,26 (phase aqueuse du solvant de PARTRIDGE) sont très nets sur les chromatogrammes des teintures 601 et 605, un peu plus atténués sur ceux de la teinture 606 et encore plus pâles sur ceux de toutes les autres teintures.

— La teinture 604 donne un chromatogramme ayant les mêmes spots mais plus faiblement colorés.

— La teinture homéopathique 610 donne le même chromatogramme que le témoin.

Extrait fluide préparé au laboratoire.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la teinture témoin, les réactifs chimiques révèlent les mêmes spots.

Extraits fluides commerciaux.

Les chromatogrammes sont identiques à l'exception de l'extrait fluide 621 qui possède un spot vert clair fl. a 0,96 (isoamylique) ne variant pas sous l'action des réactifs.

Conclusion.

Les chromatogrammes de tous ces échantillons de teintures et extraits fluides d'arnica sont semblables, ce qui permet une diagnose assez facile. Les teintures préparées depuis plusieurs années ne donnent pas de différences avec le témoin, ce qui indique une bonne conservation.

Dans tous ces échantillons on retrouve aisément la choline, un composé sans doute de nature alcaloïdique et des dérivés flavonoïdes.

D'après DIETERLE H. et ENGELHARD K. (15), le faradiol et l'arnidentiol (alcools triterpéniques du type du bétulol) migreraient aussi vite l'un que l'autre en chromatographie et donneraient des taches mélangées inséparables à des Rf élevés avec le solvant de PARTRIDGE.

Il semble donc que la tache obtenue à 0,97 représente le mélange de ces deux composés.

La technique présentée est acceptable pour la diagnose de ces préparations.

3. Aubépine

CRATÆGUS OXYACANTHA L.

Rosacées

PARTIE EMPLOYÉE.

L'aubépine est inscrite au Codex. En France, les préparations se font à partir des sommités fleuries. On utilise aussi les fleurs, les fruits et la plante entière.

Cette espèce comprend deux sous espèces : *Cratægus oxycanthoides* Thuill. et *Cratægus monogyna* Jacq. Toutes deux sont employées indifféremment.

HABITAT ET RÉCOLTE.

Cet arbuste est très répandu dans presque toute l'Europe, l'Asie Occidentale et l'Afrique Septentrionale. Les fleurs sont récoltées avant leur complet épanouissement car elles continuent à s'ouvrir pendant la dessiccation. Elles sont étalées en couche mince sur une toile et séchées rapidement à l'ombre dans un local bien aéré.

PRÉPARATION.

Au Codex sont inscrits la teinture et l'extrait fluide d'aubépine.

L'extrait fluide est préparé par lixiviation avec de l'éthanol à 45° de manière à obtenir 1000 g d'extrait en partant de 1000 g de fleurs en poudre demi fine.

La teinture est préparée avec de l'éthanol à 60° et des fleurs d'aubépine contusées (200 g de fleurs pour 1000 g d'éthanol).

COMPOSITION CHIMIQUE.

Dérivés aminés divers : isoamylamine, isobutylamine, éthylamine, triméthylamine, diméthylamine, éthanolamine.

Choline : acétylcholine.

Aldéhyde anisique et oxycoumarine à dérivés aglyconiques : esculétine, daphnétine, scopolétine (dans les feuilles fraîches).

Flavonoïdes : hyperoside, quercétine, vitexine, vitexine-rhamnoside.

Acide caféique.

Acide chlorogénique.

Esculoside (dans l'écorce).

Anthocyanosides : heptahydroxyflavone (dans les fruits).

Sapogénines triterpéniques : acide ursolique, acide cratægolique.

Acide oléanique.

Adénosine, adénine, guanine, acide urique.

Un peu de tanin type protocatéchique, phlobaphènes et des substances encore indéterminées.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

I. — Teintures préparées au laboratoire.

— A partir d'une récolte effectuée dans la région lyonnaise (haies d'aubépines à Genas (Isère), avec des sommités fleuries (700), des fleurs (701) des feuilles (703), des fruits (702).

— A partir d'un échantillon d'herboristerie : sommités fleuries (704).

II. — Teintures commerciales.

N° 705, 706, 707, 708, 709.

Une teinture homéopathique : 710.

III. — Extraits fluides préparés au laboratoire.

Un extrait fluide de fleurs : 720.

Un extrait fluide de sommités fleuries : 721.

IV. — Extraits fluides commerciaux.

N° 722, 723, 724, 725, 726.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

I. — Teintures.

Liquide jaune brunâtre,
se trouble par addition de son volume d'eau,
extrait sec : 3,8 à 4 %,
nombre de gouttes au gramme : 53.

II. — Extraits fluides.

Liquide rouge brun,
saveur légèrement poivrée,
se trouble par addition de 10 parties d'eau,
extrait sec : 15,2 à 19 %.

Recherche des Sapogénines triterpéniques (technique de DENOEL) (13).

10 ml d'extrait fluide ou 50 ml de teinture concentrée à 10 ml à l'étuve à 80° sont broyés au mortier avec du sable lavé, calciné et séché à l'étuve. On ajoute 1 à 2 g de charbon absorbant et on extrait à froid par 25 ml du mélange éther anhydre 3 parties, méthanol 1 partie. On décante et on recommence 2 fois la même extraction. On réunit ces liqueurs que l'on filtre sur G3 et on évapore le filtrat. Le résidu a l'aspect d'un vernis incolore collant aux doigts.

SCHINDLER a identifié cette sapogénine à l'acide cratægique.

Réaction de caractérisation.

On chauffe une minute au bain-marie bouillant une trace d'acide cratægique avec 1 ou 2 ml d'un mélange à parties égales de trichlorure d'antimoine et d'anhydride acétique, il apparaît une intense fluorescence verte et une coloration jaune vert puis rouge par transparence. En lumière U.V. on observe une fluorescence jaune à bleu intense laiteux.

Réaction de HESSE-SALKOWSKI.

A une solution chloroformique du produit on ajoute un volume égal d'anhydride acétique et ensuite goutte à goutte avec précaution de l'acide sulfurique, il apparaît une coloration violette.

Résultats.

Teintures	Réaction au trichlorure d'antimoine	Réaction de Hesse-Salkowski
T. 700-702-704	+++	+
T. 701	+++	+
T. 705-706-707-708-709	—	—
E. 720	+++	+
E. 721	++	+
E. 722-723-724-725-726	—	—

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE DE CES PRÉPARATIONS

I. — Teintures préparées au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

1° Teinture de sommités fleuries.

Les teintures préparées avec un échantillon d'herboristerie et une plante cueillie donnent les mêmes chromatogrammes (700-704).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,97	bleu	bleu ++	bleu	bleu ++
0,94	bleu +	bleu vert +	bleu vert	bleu vert
0,90	bleu	bleu roi ++	(jaune)	bleu +++
0,86	jaune	jaune +	jaune ++	
0,72	bleu ++	vert fl. ++	jaune vert ++	jaune ocre ++
0,62	bleu ++	vert jaune		
0,51	bleu violet ++	bleu violet ++	bleu violet ++	bleu violet +
0,45	jaune	jaune vert fl. ++	jaune +	jaune +
0,35	jaune	jaune paille	jaune	jaune

Par comparaison avec des témoins il a été retrouvé :

la chlorophylle Rf 0,99,

l'acide chlorogénique Rf 0,72,

la quercétine Rf 0,86,

la choline (après révélation par le réactif de DRAGENDORFF) Rf 0,58,

le trichlorure d'antimoine révèle 2 spots rose violacé à 0,98 et 0,47.

La teinture des plantes récoltées a un spot (chlorophylle) à 0,99 très net et un spot à 0,85 (quercétine) peu fluorescent.

2° Teinture de fleurs.

Le chromatogramme ne présente pas de spot à 0,94.

Les autres taches sont identiques à celles fournies par la teinture de sommités fleuries préparée au laboratoire.

3° Teinture de feuilles.

Le chromatogramme ne présente pas de spot à 0,90.

Les autres taches sont identiques à celles fournies par la teinture de sommités fleuries préparée au laboratoire.

4° *Teinture de fruits mûrs.*

En lumière du jour on note une tache rose violacé à 0,48 (anthocyane).

En lumière U.V. apparaissent seulement quelques spots identiques à ceux fournis par les teintures précédentes, à 0,92 (bleu) 0,72 (acide chlorogénique) 0,45 (jaune).

Le trichlorure d'antimoine révèle 2 spots rose violacé à 0,98 et 0,47.

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase aqueuse).

1° *Teinture de sommités fleuries.*

Même observation que pour le cas précédent.

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,96	bleu	bleu fl. ++	jaune ++	bleu fl. ++
0,88	bleu +++	vert fl. +++	jaune vert ++	jaune ocre ++
0,78	bleu	bleu		
0,73	brun jaune	jaune	jaune or ++	ocre +
0,70	bleu violet	vert		
0,56	violacé		jaune	(jaune)
0,50		bleu	jaune	(jaune)
0,45		bleuté		(vert clair)
0,40	jaune +	jaune +	jaune citron +	jaune +
0,25	bleu	bleu vert +	bleu	bleuté
0,05	rose	rose	rose	rose

Par comparaison avec des témoins, il a été retrouvé :

l'acide chlorogénique : Rf 0,88

la quercétine : Rf 0,40

la choline : Rf 0,98

la chlorophylle : Rf 0,05

le trichlorure d'antimoine révèle un spot rose violacé à 0,96.

La teinture à base de plantes récoltées a un spot rose (chlorophylle) (0,05) très net et un spot à 0,40 (quercétine très faiblement fluorescent).

2° *Les teintures de fleurs et de feuilles* donnent le même chromatogramme que les teintures de sommités fleuries préparées en laboratoire.

3° *Teinture de fruits mûrs.*

En lumière du jour apparaît une tache rose violacé à 0,65 (anthocyane).

En lumière U.V., on trouve seulement quelques spots identiques à ceux fournis par les teintures précédentes.

Rf 0,96 (bleu), 0,88 (acide chlorogénique), 0,73 (jaune ocre), 0,25 (bleuté). Le trichlorure d'antimoine révèle un spot rose violacé à Rf 0,96.

c) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau
(3-1-3-3), (phase organique).

1° *Teinture de sommités fleuries.*

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,96	bleu	bleu +	bleu	bleu ++
0,93	bleu	bleu vert	bleu vert	bleu vert
0,76	bleu	bleu roi ++	(jaune)	bleu ++
0,72	jaune	jaune +	jaune +	
0,60	bleu ++	vert ++	jaune vert ++	jaune ocre
0,54	jaune	jaune	jaune	jaune vert
0,50	bleu	bleu violet	jaune vert	vert
0,45	bleu violet	bleu violet		
0,40		jaune ++		
0,30	jaune ++	jaune vert clair fl. ++	jaune vert clair	jaune vert clair

Par comparaison avec des témoins, il a été retrouvé :

la chlorophylle : Rf 0,99

l'acide chlorogénique : Rf 0,60

la quercétine : Rf 0,72

la choline : Rf 0,60.

Le trichlorure d'antimoine révèle 2 spots rose violacé à Rf 0,98 et 0,45.

La teinture à base de plantes récoltées a un spot rose (chlorophylle) à Rf 0,99 très net et un spot à Rf 0,72 (quercétine) peu fluorescent.

2° *Teinture de fleurs.*

Absence de spot bleu à Rf 0,93.

Les autres spots sont identiques à ceux fournis par la teinture de sommités fleuries préparée au laboratoire.

3° *Teinture de feuilles*

Absence de spot à Rf 0,96.

Les autres spots sont identiques à ceux fournis par la teinture de sommités fleuries préparée au laboratoire.

4° *Teinture de fruits mûrs.*

En lumière du jour apparaît une tache rose violacé à 0,40 (anthocyane).

En lumière U. V. apparaissent seulement quelques spots identiques à ceux fournis par les teintures précédentes : 0,76 (bleu), 0,60 (acide chlorogénique), 0,50 (bleu).

Le trichlorure d'antimoine révèle 2 spots rose violacé à 0,98 et 0,45.

II. — Teintures commerciales.

Deux teintures commerciales 705 et 706 donnent les mêmes chromatogrammes que les teintures de sommités fleuries. Les réactifs chimiques font apparaître les mêmes colorations.

Trois teintures de préparation ancienne 707-708-709 donnent des chromatogrammes où le spot jaune (quercétine) à 0,72 (solvant isoamylique), 0,40 (phase aqueuse de PARTRIDGE), 0,86 (phase aqueuse de PARTRIDGE) est à peine visible.

III. — Extraits fluides préparés au laboratoire.

L'extrait fluide de fleurs donne les mêmes chromatogrammes que la teinture de fleurs.

L'extrait fluide de sommités fleuries donne les mêmes chromatogrammes que les teintures de sommités fleuries.

IV. — Extraits fluides commerciaux.

Quatre extraits fluides commerciaux donnent les mêmes chromatogrammes que l'extrait témoin de sommités fleuries.

Deux extraits fluides de préparation ancienne 726-725 donnent des chromatogrammes où le spot jaune (quercétine) est absent.

V. — Teinture homéopathique de fruits.

Elle donne le même chromatogramme que la teinture de fruits mûrs.

En lumière du jour le spot violacé (anthocyane) est peu visible.

Conclusions.

Les préparations à base d'aubépine donnent en chromatographie circulaire des bandes nettes et bien visibles, ce qui rend l'identification aisée. Une plante cueillie, séchée au laboratoire, donne les mêmes chromatogrammes qu'une plante d'herboristerie : ainsi, il semble que les

principes actifs mis en évidence par cette méthode ne subissent pas de modifications avec le temps, excepté la chlorophylle qui se dégrade rapidement. Le spot rose de la chlorophylle est bien plus marqué sur les chromatographies des teintures préparées avec des plantes récoltées par nos soins, séchées et mises en teinture rapidement, que sur des chromatogrammes de teintures obtenues à partir d'une plante d'herboristerie.

Le vieillissement de la teinture apporte pour l'ensemble du chromatogramme peu de modifications. On constate uniquement la disparition d'un spot jaune (quercétine).

Ce composé se trouve dans des proportions très variables selon les échantillons examinés : il était plus abondant dans les préparations commerciales (date récente) ou celles à base de plante d'herboristerie, que dans les teintures préparées au laboratoire.

Les teintures et extraits fluides commerciaux donnent les mêmes chromatogrammes, ce qui était prévisible, car ces deux séries de préparations se font avec des éthanol de titre moyen dans lesquels les différents constituants doivent se retrouver à peu près dans les mêmes proportions.

La distinction entre préparations à base de fleurs, sommités fleuries et feuilles nous paraît très délicate, mais semble possible. En effet, sous l'action des vapeurs ammoniacales, les chromatogrammes des préparations à base de sommités fleuries possèdent 2 spots superposés de Rf élevé : l'un bleu, l'autre bleu-vert.

La teinture de fleurs donne un chromatogramme où le spot bleu-vert est absent. La teinture de feuilles donne un chromatogramme où le spot bleu est absent.

Les teintures de fruits sont facilement identifiables car elles donnent des chromatogrammes ayant des spots peu nombreux et nettement délimités. En lumière du jour une tache rose violacé (anthocyane) est perceptible. Dans toutes ces préparations, le trichlorure d'antimoine a permis de déceler des dérivés sapogéniques.

Nous avons retrouvé de l'acide chlorogénique, de la choline (excepté dans les fruits).

La phase aqueuse du mélange de PARTRIDGE permet d'obtenir un chromatogramme où l'acide caféique est visible (spot 0,78). Ce composé est dissimulé dans les chromatographies obtenues avec les autres solvants utilisés par les autres composés qui donnent à ce niveau un spot bleu roi de Rf très proche de celui de l'acide caféique.

La méthode par chromatographie circulaire, utilisant différents solvants et réactifs révélateurs, permet une bonne caractérisation de ces préparations.

4. Erysimum

Vélar — Herbe aux Chantres.

SISYMBRIUM OFFICINALE D.C. Crucifères

PARTIE EMPLOYÉE.

Cette plante figurait au Codex 1884 et servait à la préparation du sirop d'Erysimum composé. Actuellement, on utilise la teinture et l'extrait fluide dans les préparations pharmaceutiques. C'est un médicament d'usage courant efficace contre l'enrouement.

DESCRIPTION.

Cette plante pousse dans les lieux incultes et les décombres. Elle est caractérisée par des feuilles profondément divisées (en hallebardes) portées sur des rameaux formant un angle presque droit avec la tige. Elle porte des siliques velues appliquées sur la tige.

Sa saveur est âcre et astringente. Elle est récoltée au moment de la floraison.

PRÉPARATIONS.

Il n'y a pas de préparations galéniques inscrites au Codex à base d'Erysimum.

L'industrie pharmaceutique nous fournit à partir de cette plante fleurie des teintures préparées avec de l'éthanol à 60° et des extraits fluides préparés avec de l'éthanol à 22 ou 30° ou de l'eau.

COMPOSITION CHIMIQUE.

essence sulfurée,
glucoside cardiotonique (principalement dans les graines de nombreuses espèces du genre *Erysimum*),
choline,
principes actifs encore inconnus.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

I. — Teintures.

4 teintures ont été préparées au laboratoire avec :

— un échantillon d'Erysimum officinal cueilli
dans la région de Montélimar 900,

- un échantillon d'*Erysimum officinal* cueilli dans la région de Thonon 901,
- un échantillon d'herboristerie 902,
- un échantillon d'*Erysimum Cheiranthoides* L. 903.

5 teintures commerciales 904, 905, 906, 907, 908.

1 teinture-mère homéopathique 910.

II. — Extraits fluides.

4 extraits fluides commerciaux 920, 921, 922, 923.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DE CES PRÉPARATIONS.

I. — Teinture.

Couleur jaune brunâtre. Odeur particulière, goût nauséeux.

Gouttes au gramme : 57.

Extrait sec varie de 1,7 à 2,84 %.

II. — Extrait fluide.

Couleur brunâtre. Odeur particulière, goût nauséeux.

Extrait sec varie de 10,5 à 21 %, suivant la fabrication.

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE DE CES PRÉPARATIONS

I. — Teintures préparées au laboratoire.

a) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau
(3-1-3-3) (*phase organique*).

Les teintures préparées à partir de plantes récoltées donnent les mêmes chromatogrammes.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,66	violacé	bleu violacé		bleu
0,58	crème	vert ++	crème	vert +
0,54			jaune	
0,50	bleuté	bleuté	bleu violacé	(bleuté)
0,38	bleu +	vert ++	jaune ++	vert +
0,30	jaune +	jaune vert ++	jaune ++	jaune +++
0,25	jaune	jaune ++	jaune ++	jaune +++
0,12	(jaune)	jaune	jaune	jaune +

Le réactif de DRAGENDORFF a permis de détecter de la choline à 0,60.

Le chromatogramme de la teinture préparée avec un échantillon d'herboristerie donne des spots peu apparents, on n'y retrouve que les spots suivants : 0,32, 0,25 et 0,12 jaunes, traces de spots bleus à 0,43 et 0,52.

Le chromatogramme de la teinture d'*Erysimum Cheiranthoides* est différent. On y remarque les spots suivants :

Rf	U. V.	U. V. + NH ₄	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rose)	(rose)	(rose)	(rose)
0,90	bleu ++	bleu +++	violet	bleu fl. +++
0,80	bleu ++	bleu clair	vert clair +	bleu vert +
0,58	jaune +	vert ++	jaune ++	même
0,50	jaune +	jaune ++	jaune ++	crème
0,38	violacé	jaune ++		
0,34	ocre	jaune ++	jaune ++	jaune +
0,30	jaune	jaune ++	jaune ++	jaune
0,25	jaune	jaune ++	jaune	
0,12	jaune	jaune	jaune	

Présence de choline : Rf 0,60.

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (*phase organique*).

Erysimum officinal (Montélimar).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₄	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,98	rosé	rosé	rosé	rosé
0,92		(bleuté)	(bleuté)	(bleuté)
0,74	(bleuté)	(bleuté)	(bleuté)	(bleuté)
0,56	(bleuté)	(bleuté)	(bleuté)	vert clair
0,45	crème +	vert ++	crème	vert clair +
0,43	bleuté	bleuté	(bleuté)	bleu vert +
0,40	crème +	jaune vert +	crème	jaune +
0,38	crème +	jaune vert +	crème	jaune +
0,30	crème		crème	crème
0,24	crème +		crème +	crème +
0,18	crème		crème	crème

Le chromatogramme de la teinture préparée avec un échantillon d'herboristerie possède quelques spots peu visibles.

Erysimum Cheiranthoides.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,98	rosé	rosé	rosé	rosé
0,85	bleu violet +	bleu ++	bleu violet	bleu ++
0,80	vert clair +++	vert clair +++	(bleuté)	jaune pâle
0,65	(ocre)	ocre	(ocre)	jaune +
0,55	(ocre)	ocre	(ocre)	jaune +
0,47		ocre jaune +		
0,41	ocre ++	ocre	jaune	ocre
		jaune +++	ocre +++	jaune +++
0,39	bleu +	bleu +	(bleuté)	(bleuté)
0,37	crème +	crème +		jaune pâle
0,28	crème	crème	crème	crème
0,20	crème	crème	crème	crème

L'*Erysimum cheiranthoides* donne un chromatogramme différent de l'*Erysimum officinal*.

II. — Teintures commerciales.

Les chromatogrammes des teintures commerciales ont des taches plus pâles (avec solvant 3-1-3-3) que ceux des témoins et il manque des bandes.

Dans les 4 préparations étudiées, les taches suivantes ont été retrouvées :

jaunes à 0,58, 0,32, 0,25 et 0,12

bleutée à 0,52

violacée à 0,38

bleue à 0,90 après action de l'ammoniac.

2 teintures donnent en chromatographie chacune un spot en plus de ceux ci-dessus cités :

— une tache bleue, virant au bleu vert à l'ammoniac à 0,85 avec la teinture 907

— une tache crème à 0,38 avec la teinture 904.

Pour toutes ces teintures la potasse alcoolique et le chlorure d'aluminium exaltent la teinte des spots jaunes. La choline est présente dans tous ces échantillons.

III. — Teinture-mère homéopathique.

Elle donne le même chromatogramme que le témoin, mais les teintes sont dans l'ensemble plus pâles en particulier les taches à 0,66 et 0,60, sont à peine visibles.

IV. — Extraits fluides commerciaux.

Deux extraits fluides étudiés (906) et (908) fournissent des chromatogrammes semblables, les teintes assez pâles ne varient pas sous l'action de l'ammoniac.

Les spots obtenus sont les suivants :

bleus à 0,66 et 0,43,
crème à 0,52, 0,32 et 0,25.

Les autres extraits fluides sont différents et donnent en chromatographie les taches suivantes :

Extrait fluide (923) : bleue à 0,90, bleu violet à 0,60 et 0,32, brun violet à 0,62, crème à 0,66, crème à 0,25 devenant vert pâle à l'ammoniac.

Extrait fluide (922) : 4 spots jaune très pâle, un peu exalté à l'ammoniac à 0,48, 0,40, 0,32 et 0,25.

3 de ces extraits possèdent de la choline. Le (922) en est dépourvu.

Dans l'ensemble, difficulté d'interprétation.

Conclusions.

Les échantillons étudiés donnent des chromatogrammes différents et dans l'ensemble ceux-ci ont des bandes plus pâles que celles fournies par les témoins.

Les plantes séchées rapidement et mises en teinture permettent d'obtenir des images chromatographiques plus nettes que celles obtenues avec des plantes d'herboristerie ou des teintures commerciales.

Les chromatogrammes des extraits fluides sont très pâles et les spots sont variables.

Il semble donc que le séchage de la plante pendant un temps assez long favorise une variation des différents constituants.

Les extraits fluides d'un titre alcoolique de 15° ne permettent pas une bonne conservation des principes fluorescents de la plante.

Les résultats peu caractéristiques obtenus par cette méthode engagent à la rejeter pour l'étude de ces préparations.

L'Erysimum Cheiranthoides donne des chromatogrammes nettement différents de ceux obtenus avec *Erysimum officinale* ce qui permet de déceler facilement la falsification.

5. Fumeterre

FUMARIA OFFICINALIS L.

Fumariacées

PARTIE EMPLOYÉE.

La Fumeterre n'est pas inscrite au Codex. Les préparations se font avec la plante entière fleurie, sans les racines.

HABITAT ET DESCRIPTION.

Cette herbe molle, glabre, inodore, se rencontre sur les terrains calcaires et fleurit dès le printemps. Elle se trouve en abondance dans les champs, les vignes, les décombres et en montagne jusqu'à 1.700 mètres.

Les tiges de 10 à 70 cm sont rameuses, dressées ou diffuses, plus ou moins anguleuses ; elles portent des feuilles alternes, un peu épaisses, vert glauque, bi ou tripennatiséquées, à segments cunéiformes, aplatis et incisés au sommet. Les fleurs, petites, rose foncé et noir, sont en épis opposés aux feuilles. Les sépales caducs, ovales et pétaloïdes sont moins larges que la corolle.

Les quatre pétales sont connivents, le supérieur est éperonné, l'inférieur très élargi au sommet, les deux autres pétales sont étroits ; les étamines ont trois anthères, l'ovaire court est surmonté d'un style filiforme. Le fruit indéhiscent est globuleux, émarginé au sommet.

Cette espèce peut être confondue avec d'autres dont les caractères distinctifs sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

- sépales 3 fois plus courts que les pétales ; pétales inférieurs dilatés au sommet : *Fumaria officinalis* L.
- sépales moitié plus courts que les pétales ; pétioles s'enroulant en vrille : *Fumaria capreolata* L.
- sépales 10 fois plus courts que les pétales et très étroits ; plante glauque non amère : *Fumaria Vaillantii* L.
- on peut ajouter également *Fumaria muralis* et *F. micrantha* L.

Les fumeterres ont été étudiées par SUSPLUGAS (61).

La Fumeterre se récolte de Mai à Octobre en général. La dessiccation doit être rapide et pratiquée en couches minces.

PRÉPARATION.

L'industrie pharmaceutique nous livre des teintures préparées avec de l'éthanol à 60°, des extraits fluides dont le liquide d'extraction est soit l'eau, soit l'éthanol à 22° ou 30°.

COMPOSITION CHIMIQUE.

- acide fumarique,
- chélerythrine,
- n pentatriacontane,
- tanin, phlobaphène,
- sels minéraux : nitrate et chlorure de potassium.

D'après HENRY (22) les alcaloïdes suivants :

- Aurotensine (d et dl Sconlerine),
- Fumarine, Cystocavine, Protopine,
- d et dl sinactine,
- dl tetrahydrocoptisine.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES :

Teinture :

Odeur particulière, couleur brunâtre, saveur amère.

Gouttes au gramme : 61.

Extrait sec : 1,80 à 2,23.

Extrait fluide :

Odeur particulière, couleur brunâtre, saveur amère.

Extrait sec : 12 à 24 %.

FORMES ÉTUDIÉES.

I. — Teintures préparées au laboratoire avec des échantillons récoltés dans la région lyonnaise et appartenant à *Fumaria officinalis* L.

- 1 teinture de Fumeterre séchée au soleil (801).
- 1 teinture de Fumeterre séchée à 37° (802).
- 1 teinture de Fumeterre séchée à la chambre noire (803).
- 2 teintures de Fumeterre préparées avec des échantillons d'herboristeries différentes (804 et 805).
- 1 teinture de Fumeterre préparée avec *F. Capreolata* (806).
- 3 teintures commerciales (807-808-809).
- 3 teintures homéopathiques (810-811-812).

II. — Extraits fluides commerciaux 820-821-822-823-824-825.

RECHERCHE DE LA PROTOPINE :

Technique :

10 ml de teinture sont évaporés à l'étuve à 80° ; on dépose 1 goutte d'acide sulfurique concentré sur le résidu . sur le pourtour de la goutte d'acide doit apparaître une coloration rose.

Résultats :

Teintures :	801-802-803-809	} négatif
	807-805-810-811	
	804-808	
	812	
Extraits fluides :	820-821-822-825	négatif
	824	+
	823	++

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE
DE CES PRÉPARATIONS

I. — Teintures préparées au laboratoire.

a) SOLVANT : *butanol - acide acétique - eau* (4-1-5) (*phase organique*).

Les 3 teintures préparées à partir d'une plante récoltée, puis séchée dans différentes conditions : au soleil, à 37°, à la chambre noire, donnent les mêmes chromatogrammes.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rose	rose	rose	rose
0,95				bleu violet +
0,90	bleu	bleu	bleu	bleu
	violacé ++	turquoise ++	violacé ++	fl. +++
0,84	bleu ++	vert	jaune paille +	jaune vert ++
0,78	jaune clair	jaune vert +		
0,73	(bleu violet)	bleu violet		
0,66	jaune or ++	jaune or ++	jaune	orangé
			orangé ++	
0,52	ocre	kaki	jaune ++	jaune ++
0,44	ocre	jaune +		
0,40	vert clair fl. ++	jaune vert ++	vert clair ++	vert clair ++
0,33	ocre	jaune. ++	ocre +	ocre +
0,29	(bleuté)	bleuté		
0 20	bleuté	bleuté	crème	crème

Le réactif de DRAGENDORFF a permis de déceler un spot rose violacé à 0,58 (choline) et 2 taches orangées de Rf 0,92 et 0,84.

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase aqueuse.

Les 2 teintures préparées à partir d'une plante récoltée puis séchée dans différentes conditions : au soleil, à 37°, donnent les mêmes chromatogrammes.

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,96	bleu ++	bleu vert ++	bleu violacé	bleu fl. ++
0,90	bleu clair ++	vert ++	jaune paille	jaune ++
0,80	bleu violet	bleu violet	bleu violet	(bleu violet)
0,78	ocre	jaune ++	jaune ++	ocre
0,70	(violet)	violet +	bleuté	bleuté
0,64	jaune or +++	jaune or +++	jaune orangé ++	jaune orangé fl. +
0,58	jaune	jaune	jaune	bleuté
0,50	bleu violacé	bleu turquoise		bleu ++
0,40	(bleuté)	(bleuté)		
0,32	bleuté	bleuté		
0,05	rosé	rosé	rosé	rosé

Le réactif de DRAGENDORFF a permis de déceler 3 spots à 0,98 (choline), 0,96 et 0,88.

Le spot bleu violet à 0,80 est peu visible presque entièrement caché par le suivant, ocre.

Le spot rosé à 0,05 est de la chlorophylle.

La teinture préparée avec la plante séchée à la chambre noire présente un spot jaune or +++ à 0,70 à la place du violet et celui à 0,64 est plus pâle.

c) SOLVANT :

Méthanol-eau (7-3).

Des chromatogrammes ont été développés avec ce solvant et révélés avec le mélange iodure-iodate et avec le bleu de bromothymol. Un échantillon d'acide fumarique a été chromatographié comme témoin. Cet acide a été retrouvé dans tous les échantillons (Rf 0,80).

d) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3).

Les 3 teintures préparées à partir d'une plante récoltée puis séchée dans différentes conditions : au soleil, à

37°, à la chambre noire donnent les mêmes chromatogrammes.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rosé	rosé	rosé	rosé
0,88	(bleuté)	(bleu vert)		bleu violet
0,85	bleu +	bleu tur-	bleu	bleu
		quoise ++	violacé ++	fl. +++
0,76	(bleu)	(vert)	jaune paille	jaune vert
0,70	jaune or +++	jaune or +++	orangé ++	orangé ++
0,58	vert clair ++	vert clair ++	vert +	vert +
0,55	bleu	violet foncé	violet	violet
0,50	vert clair ++	jaune vert +	vert clair +	vert clair ++
0,45	(bleuté)	(bleuté)		
0,40	(ocre)	ocre +	ocre +	ocre +
0,30	jaune pâle +	jaune +	jaune +	jaune +
0,25	jaune pâle +	jaune +	jaune +	jaune +
0,20	(crème)	ocre	jaune pâle	jaune pâle

Le réactif de DRAGENDORFF a permis de déceler un spot rose violacé à 0,60 (choline) et 2 taches orangées de Rf 0,76 et 0,82.

Pour les deux teintures préparées au laboratoire avec des échantillons provenant d'herboristeries différentes :

804 plante séchée (entière) ;

805 plante hachée menu.

les variations observées sont les suivantes :

— Tous les spots dans leur ensemble sont plus pâles que ceux du témoin.

— La tache jaune d'or à 0,66 (PARTRIDGE) ou 0,70 (isoamylique) ou 0,64 (phase aqueuse du solvant de PARTRIDGE) est à l'état de traces sur le chromatogramme d'une teinture et est remplacée par un spot bleu violet s'intensifiant à l'ammoniac pour l'autre.

— La tache verte à 0,76 (isoamylique) est plus marquée (car non dissimulée par le spot jaune à 0,70 comme sur les chromatogrammes des teintures de plantes récoltées).

Toutes ces variations compliquent l'examen chromatographique.

II. — Teintures commerciales.

a) Solvant de PARTRIDGE.

Les variations observées pour toutes ces préparations par rapport au témoin sont les suivantes :

— le spot jaune à 0,66 est d'intensité variable, moins forte que le témoin,

- le spot bleu à 0,84 reste bleu à l'ammoniac,
- la tache bleue à 0,73 est très marquée sur les chromatogrammes de 2 teintures : 807 et 809,
- le spot à 0,52 n'est plus visible.

b) *Solvant à l'alcool isoamylique.*

- le spot jaune à 0,70 est d'intensité variable,
- la tache à 0,85 reste bleue après action de l'ammoniac,
- en-dessous d'un Rf de 0,45, il y a beaucoup de spots mais peu visibles et mal délimités.

c) *Phase aqueuse du solvant de PARTRIDGE.*

- présence d'un spot bleu violet supplémentaire à 0,88 sur le chromatogramme de la teinture témoin,
- le spot bleu violet à 0,96 sur le chromatogramme de la teinture 807 reste inchangé à l'ammoniac.

III. — Teintures-mères homéopathiques.

Nous avons chromatographié 3 teintures-mères homéopathiques à partir de :

- la plante entière : 810,
- les fleurs : 811.
- les tiges et feuilles : 812.

Les chromatogrammes de ces teintures sont semblables à ceux du témoin. Les quelques variations obtenues sont les suivantes :

- absence de spot vert à 0,93 (PARTRIDGE),
- ocre à 0,33 plus net (PARTRIDGE),
- vert clair à 0,40 plus pâle (PARTRIDGE),
- vert clair à 0,50 plus pâle (isoamylique),
- les spots à 0,30, 0,25 et 0,20 sont bien marqués (isoamylique),
- les 2 spots jaunes sont bien séparés à 0,64 et 0,58 (phase aqueuse du solvant de PARTRIDGE),
- ocre bien net à 0,40 (phase aqueuse).

Il est difficile de distinguer avec précision ces drogues homéopathiques par rapport à la drogue allopathique, néanmoins la phase aqueuse du solvant de PARTRIDGE permet de noter une tache ocre ++ à Rf (0,40) qui n'existe pas sur les chromatogrammes des autres préparations.

IV. — Extraits fluides.

a) *Solvant de PARTRIDGE.*

Toutes les teintes du chromatogramme sont pâles, excepté le spot bleu à 0,73 très marqué.

Le spot jaune à 0,65 est très pâle et même absent (820).

Disparition du spot bleu à 0,90.

Le spot bleu à 0,84 reste bleu à l'ammoniac sur les chromatogrammes des extraits 820 et 821 (extraits très anciens) ; sur ces chromatogrammes le spot jaune clair à 0,78 a disparu et aucun spot n'apparaît après action du réactif de DRAGENDORFF.

Au-dessous du Rf 0,40 il y a de nombreux spots, peu visibles, en général bleutés, virant au vert à l'ammoniac, difficiles à séparer.

b) *Solvant à l'alcool isoamylique.*

Toutes les teintes du chromatogramme sont pâles excepté le spot vert à 0,50 (sauf pour le 820), spot jaune pâle à 0,66.

En dessous de 0,50, il y a de nombreux spots peu visibles et difficiles à séparer.

c) *Phase aqueuse.*

Toutes les teintes sont plus pâles, en particulier les spots jaunes à 0,64 et 0,58 sont à l'état de traces.

Après action de la potasse alcoolique, le spot bleu à 0,58 est bien net.

Pour montrer les différences existant entre les préparations nous avons fait une chromatographie descendante.

Nous donnons dans le tableau ci-contre cette chromatographie, la phase mobile étant le mélange butanol-acide acétique - eau (phase organique).

Conclusions.

Dans tous les échantillons de *Fumaria officinalis* nous avons pu mettre en évidence l'acide fumarique et trouver après action de la potasse alcoolique un spot bleu fluorescent caractéristique de Rf 0,90 avec la phase organique du mélange de PARTRIDGE. Enfin la présence de choline et d'alcaloïdes (protopine) a été révélée par le réactif de DRAGENDORFF.

Une teinture de *Fumaria capreolata* se distingue de *Fumaria officinalis* par une bande orangée de Rf 0,61 et une bande noirâtre de Rf 0,40.

FUMETERRE

Rose																																																																																																																																																																																																								
------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Une fluorescence jaune d'or caractéristique des teintures n'apparaît pas avec les extraits fluides.

Les plantes récoltées donnent des chromatogrammes bien plus colorés et plus fluorescents que les plantes d'herboristerie. Ceci prouverait qu'avec le temps, certains principes tendraient à disparaître dans les plantes d'herboristerie.

Les extraits fluides donnent des chromatogrammes moins riches en produits fluorescents, cette baisse est encore plus accentuée avec des extraits de préparation ancienne.

Les teintures donnent des chromatogrammes qui ont le même aspect général mais beaucoup de points de détail sont différents ; quant aux extraits fluides, ils n'ont pas de chromatogrammes caractéristiques.

En conclusion, étant donné les difficultés de détermination botanique des espèces de fumeterre, la chromatographie pour l'identification des préparations galéniques ne paraît pas précise.

6. Gelsemium

GELSEMIUM SEMPERVIRENS AIT. *Loganiacées*

PARTIE EMPLOYÉE.

Les préparations sont faites à partir de « racines » du commerce qui en réalité sont un mélange de racines et de rhizomes.

RÉCOLTE.

Le Gelsemium est un arbrisseau des terrains humides du sud des États-Unis.

On prélève les racines et les rhizomes qui sont fragmentés et desséchés.

INSCRIPTION CODEX.

Cette drogue et les préparations galéniques ne sont pas inscrites au Codex.

PRÉPARATIONS COMMERCIALES.

L'industrie pharmaceutique utilise assez couramment des teintures et des extraits fluides préparés avec de l'éthanol à 60°.

COMPOSITION CHIMIQUE.

n pentatriacontane,
 α hydrojuglone,
acide gelsémique = β méthylesculétine = 7 oxy 6 méthoxy coumarine = scopolétine,
alcaloïdes : gelsémine, gelséminine, sempervirine,
acides gras : palmitique, stéarique, oléique, linoléique, amidon.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

Teintures.

— préparées au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie au 1/5 avec éthanol à 60° (200),

— 5 teintures commerciales 201-202-203-204-205,

— 10 teintures homéopathiques 210-211-212-213-214-215-216-217-218-219.

Extraits fluides.

— 4 extraits fluides commerciaux 206-207-208-209.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Teintures

couleur jaune clair,
saveur et odeur particulières,
nombre de gouttes au gramme : 53,
extrait sec : varie de 2,4 à 3,2 %.

Extraits fluides.

couleur brune,
odeur et saveur particulières,
extrait sec : varie de 11 à 12 %.

RÉACTIONS D'IDENTITÉ.

1° Les préparations examinées sous lumière U.V. filtrée donnent une intense fluorescence bleu clair passant au bleu vert sous l'action des alcalis (β méthyl esculétine).

2° La préparation additionnée de soude et agitée avec de l'alcool amylique fait apparaître dans celui-ci des substances fluorescentes en lumière du jour (β méthyl esculétine).

3° Un ml de solution (teinture ou extrait fluide) est additionné de 4 ml d'eau et 3 gouttes d'acide nitrique concentré ; 1 ml d'ammoniaque est ajouté avec précaution et un anneau mince violet apparaît (Réaction de SCHINDLER) (β méthyl esculétine).

4° La préparation additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer donne une coloration vert-noir.

Toutes les préparations ont donné ces réactions. Il est à noter que les teintures donnent un anneau peu coloré dans la réaction de SCHINDLER (58 et 59).

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS PAR CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teinture préparée au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,90	bleu violacé. fl. + + +	bleu clair fl. + + + (bordure supérieure rose)	bleu violacé fl. + + +	bleu clair fl.
0,72	bleuté	jaune vert		
0,65	bleu violacé	bleu violacé	bleu violacé	jaune vert
0,60		vert pâle		
0,55	bleu violacé fl.	bleu violacé fl.	bleu viol. + +	jaune vert
0,50	jaune pâle	jaune	jaune pâle	jaune pâle
0,45	jaune pâle	jaune	jaune pâle	jaune pâle

Action des réactifs.

La tache de Rf 0,90 donne une fluorescence vert clair en lumière du jour après action des alcalins (β méthyl esculétine).

$FeCl_3$: traces à Rf 0,50 et 0,72.

Réactif de DRAGENDORFF : taches orangées à 0,85 et 0,92.

Réactif à l'iodyplatinate de potassium : taches violacées à 0,85 et 0,92 (alcaloïde).

$SbCl_5$: spots gris violacé à 0,50 et 0,40).

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase aqueuse.

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,97	bleu violet + + +	bleu violet + + +	bleu violet + + +	vert jaune fl. + + +
0,90	(bleuté)	jaune vert + + +	jaune vert + +	brun vert
0,80	bleu violet + + +	bleu clair fl. + + + +	bleu violet + + +	bleu clair + +
0,65	bleu violacé	bleu violacé	bleu violacé	bleuté
0,55	mauve + +	rose + +	bleu violacé	orangé

Action des réactifs :

La tache de Rf 0,80 donne une fluorescence vert clair en lumière du jour après action des alcalis (méthyl-esculétine).

Fe Cl₃ : traces à 0,90.

Réactif de DRAGENDORFF : taches orangées à 0,90 et 0,97.

Réactif à l'iodoplatinate de potassium : taches violacées à 0,90 et 0,97.

c) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau
(3-1-3-3)

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,94	mauve fl. +++	rose fl. ++	bleu violacé	orangé
0 82	bleu violacé fl. ++	bleu clair fl. +++	bleu viol. fl. +++	bleu clair fl.
0,70		jaune vert		
0,66	bleu violacé	bleu violacé	bleu clair fl.	jaune vert
0,63		jaune vert		
0,56	bleu viol. fl. ++	bleu viol. fl. ++	violet	jaune vert
0,48		jaune vert		

Action des réactifs.

La tache de Rf 0,82 donne une fluorescence vert clair en lumière du jour après action des alcalins (β méthyl-esculétine).

Cl₃Fe : 0.

Réactif de DRAGENDORFF : taches orangées à 0,80 et 0,90.

Réactif à l'iodoplatinate de potassium : taches violacées à 0,80 à 0,95 (alcaloïdes).

SbCl₅ : spots gris violacé à 0,54 et 0,46.

d) SOLVANT :

N butanol - acide chlorhydrique - eau (85-15)
(eau à saturation).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,92	bleu viol. fl. ++	bleu clair fl. +	bleu viol. fl.	bleu clair fl.
0,80		jaune vert		
0,70	bleu violacé	bleu violacé	bleu clair fl.	jaune vert
0,62		jaune vert		
0,56	bleu viol. fl. ++	bleu viol. fl. +	violet	jaune vert traces
0,52		jaune vert		jaune vert
0,48		jaune vert		traces jaune vert

Action des réactifs.

Les taches de Rf 0,92 donnent une fluorescence vert clair à la lumière du jour (β méthyl esculétine) après action des alcalins.

Fe Cl₃ : pas de spot.

Réactif de DRAGENDORFF : taches orangées à 0,90 et 0,94.

Réactif à l'iodoplatinate de potassium : taches violacées à 0,90 et 0,94 (alcaloïdes).

Un seul spot gris violacé à 0,50 avec trichlorure d'antimoine.

II. — Teintures et extraits fluides commerciaux.

Sous la lumière U.V. filtrée tous les chromatogrammes de ces différentes préparations sont semblables, aux rares exceptions près citées ci-dessous :

— La teinture 205 présente en plus des spots communs à toutes les préparations une tache jaune orangé de Rf 0,60 devenant jaune vert aux vapeurs ammoniacales, ce qui donne exactement le même chromatogramme que la teinture témoin après action de l'ammoniac.

— La teinture homéopathique 210 est moins chargée en produits et les spots des chromatogrammes tout en étant aux mêmes Rf et de même couleur sont de teinte bien plus pâle.

Le groupe des teintures homéopathiques (210 à 219) a retenu particulièrement notre attention, car nous en connaissons la date de préparation ; nous en avons fait une chromatographie descendante avec le solvant de Partridge pour en montrer les similitudes et les différences en une seule photographie ci-contre.

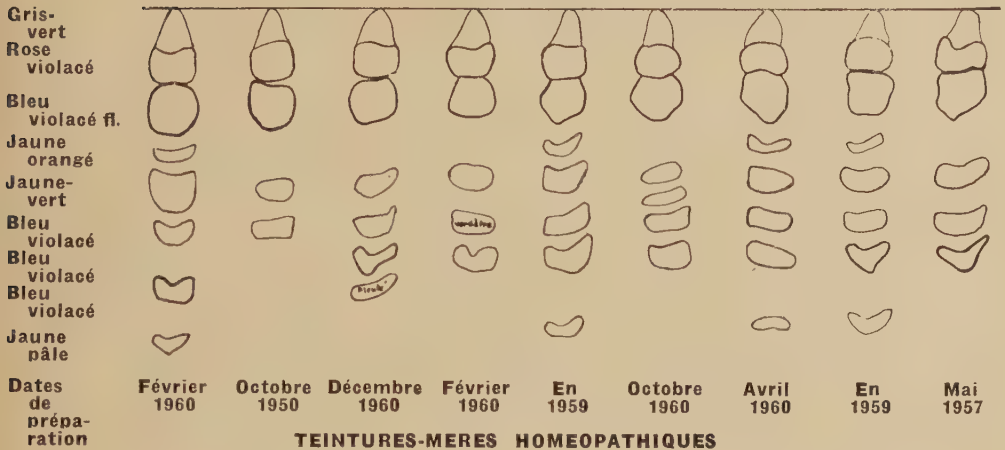
Le chromatogramme est similaire à celui des teintures allopathiques.

Les variations obtenues résident dans l'ancienneté de la préparation.

La teinture 212 datant d'octobre 1950 n'a plus tous les spots des teintures fraîches, par contre la teinture 216, la seule faite avec une racine fraîche a une bande supplémentaire jaune rosé de Rf 0,65.

La β méthylesculétine et les alcaloïdes ont été caractérisés dans toutes ces préparations.

GELSEMIUM



Conclusions.

Les préparations obtenues avec la racine de Gelsemium, bien que de titre alcoolique variable et bien que correspondant à des poids de plante différents donnent des chromatogrammes semblables.

Les réactifs révélateurs donnent des résultats positifs dans la plupart des cas ; un témoin d'alcaloïdes purs chromatographié dans les mêmes conditions apporte une confirmation supplémentaire.

Cette technique est pour le Gelsémium un bon test d'identification.

7. Grindélia

GRINDELIA ROBUSTA NUTT. *Composées.*

Le Codex admet que la plante servant à la préparation de l'extrait fluide ou de la teinture peut être attribuée à *Grindelia robusta* Nutt. ou *Grindelia squarrosa* Dunal. La partie employée est la sommité fleurie.

Le *Grindelia robusta* Nutt. est une plante californienne, vivace, bisannuelle croissant en touffes de 0,80 à 0,90 cm de hauteur, à feuilles dentées, alternes, coriaces et présentant un capitule jaune dont l'involucre à bractées hérissées est fortement résineux. Toute la plante est glutineuse et prend un aspect vernissé.

Le *Grindelia squarrosa* Dunal. a une dispersion plus vaste, du Texas au Mexique. Il ressemble de très près à l'espèce précédente. La distinction repose en grande partie sur la forme des akènes et les dents des feuilles spatulées.

La drogue, en herboristerie, est constituée par les sommités fleuries ou les capitules mondés de ces deux espèces.

Ces deux espèces ont été acclimatées en France près de Montpellier en 1934, par J. GIROUX et J. SUSPLUGAS. Ces dernières années, des cultures ont été obtenues dans la région de Morestel (Isère) et dans la région drômoise. Les récoltes sont vendues en herboristerie.

Il nous a semblé intéressant de comparer les préparations galéniques provenant de ces différentes drogues.

La composition chimique du *Grindelia* est mal connue, on a signalé un glucoside (saponoside), un alcaloïde : la grindéline, une essence à odeur mentholée, de l'acide p-oxybenzoïque et surtout des résines (résine molle soluble dans l'éther de pétrole, et deux résines solides dont l'une est soluble dans l'éther).

FORMES GALÉNIQUES PRÉPARÉES AU LABORATOIRE.

I. — Teinture à l'éthanol à 80° (Codex).

A. *Plante d'importation* : teinture 250.

Cette plante correspond exactement au *Grindelia robusta* : akènes à 1 ou 2 dents. Elle a des tiges fleuries dont les capitules sont globuleux ou fructifiés et très cireux. L'ensemble est de couleur brun clair.

B. *Plante de Morestel* (Isère) : teinture 251.

Cet échantillon correspondrait plutôt au *Grindelia squarrosa* (Dunal).

Il se présente en tiges feuillées vertes et capitules jaunes non fructifiés. Ces capitules sont moins cireux que ceux de l'espèce précédente. L'ensemble est de couleur vert sombre.

Caractéristiques de ces deux teintures.

La teinture d'importation est jaune clair, l'autre jaune verdâtre. Toutes les deux ont une odeur aromatique et une saveur amère. Elles donnent un trouble laiteux lorsque additionnées de leur volume d'eau distillée. L'extrait sec de la drogue d'importation, 3,4 % correspond à la norme Codex 3 à 4 % alors que l'autre teinture ne donne qu'un extrait sec de 1,8 %.

II. — Extrait fluide 260.

L'extrait fluide est préparé avec la plante d'importation et l'éthanol à 75° (Codex).

Caractères organoleptiques.

Liquide brun verdâtre, résineux, à odeur aromatique, à saveur amère. Additionné de 10 g d'eau il donne un trouble blanchâtre.

Nombre de gouttes au gramme : 56.

Le pourcentage de résine est de 21 % pour l'extrait fluide préparé avec la drogue d'importation et de 7 % pour l'extrait fluide préparé avec la drogue de Morestel.

FORMES GALÉNIQUES DU COMMERCE.

— 4 teintures provenant de divers fabricants 252-253-254-255.

Leur extrait sec varie de 3,1 % à 4 % (Codex 1949).

— 1 teinture homéopathique 256 préparée avec la plante fraîche et l'éthanol à 80°.

— 6 extraits fluides de divers fabricants 261-262-263-264-265-266. Ils ont un extrait sec variant de 16 à 20 %.

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS
PAR CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

Dans les tableaux ci-dessous nous avons indiqué à gauche, la chromatographie de la teinture de Grindélia de Morestel 251 ; à droite, se trouve la chromatographie commune aux teintures 250-252-253-254-255-256 et extraits fluides 260-261-263.

a) SOLVANT :

Mélange butanol - acide acétique - eau (4-1-5).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₄	U. V.	U. V. + NH ₄
0,98			ocre	ocre foncé
0,95			bleu fl.	jaune clair fl.
0,90	bleu vert	vert tur- quoise fl. ++	bleu vert	vert tur- quoise fl. ++
0,80	bleu	bleu roi fl. ++	bleuté	bleuté
0,70		jaune		jaune
0,60		jaune ocre	brun violacé	ocre
0,55	crème	crème	crème	crème
0,35			traces bleutées	bleuté

b) SOLVANT :

Mélange azéotrope.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₄	U. V.	U. V. + NH ₄
0,98			ocre	ocre
0,95	bleuté	bleu	bleuté	jaune pâle
0,90	bleu vert	vert tur- quoise fl.	bleu vert	vert tur- quoise fl.
0,80	bleuté	bleu fl.	bleu	bleu vert
0,72		jaune	brun violacé	jaune
0,62		ocre		

c) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau
(3-1-3-3)

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V.	U. V. + NH ₃
0,96			ocre	ocre
0,90	bleuté	bleu	bleu	jaune clair
0,78	bleuté	vert turqu.	bleuté	vert turqu. fl.
0,60	bleu vert	bleu fl.	traces crèmes	jaune
0,50	traces crèmes	jaune	brun violacé	jaune ocre
0,25			traces bleutées	bleuté

Comparaison entre les teintures.

Toutes les teintures analysées présentent le même chromatogramme que la teinture et l'extrait fluide préparés au laboratoire avec la plante d'importation. Ces deux formes galéniques sont identiques ; mais la teinture préparée avec les plantes récoltées à Morestel est très différente.

Comparaison entre les extraits fluides,

3 des échantillons sur les 6 examinés sont identiques à l'analyse chromatographique de la teinture, mais les 3 autres, qui sont des préparations dont nous avons pu vérifier que l'ancienneté était supérieure à 10 ans ont donné les différences suivantes :

Rf	264		265		262	
	U. V.	U.V.+NH ₃	U. V.	U.V.+NH ₃	U. V.	U.V.+NH ₃
0.98	ocre	ocre	ocre	ocre	ocre	ocre
0.95	bleuté	bleu			bleuté	jaune clair
0.90	bleu vert	vert	traces	traces	jaune clair	vert
		turquoise	bleues	vertes		turquoise
0.80	ocre	ocre			bleuté	bleuté
0.70	violacé	jaune				jaune
0.60	brun noir	ocre		jaune	brun	ocre
					violacé	
0.55	ocre	ocre	crème	crème	crème	crème
0.35	crème	crème				
	bleuté	bleuté				

ACTION DES RÉACTIFS.

Action du Perchlorure de fer : résultats négatifs.

Action du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium fait apparaître faiblement en lumière du jour et fortement sous U.V. 2 taches jaunes de Rf 0,98 et 0,70 à la place des spots ocre et brun violacé, les autres spots sont inchangés.

La teinture de Grindélia de Morestel ne présente pas le spot jaune à 0,98.

Action de la potasse alcoolique.

La potasse alcoolique permet de caractériser les 2 spots que nous venons de citer, le spot de Rf 0,98 devient vert, celui de Rf 0,70 devient jaune, ceci en lumière du jour et en lumière U.V.

Le spot bleu de Rf 0,90 passe au bleu violacé alors que les autres teintes sont semblables à celles obtenues après exposition des chromatogrammes aux vapeurs ammoniacales.

La teinture de Grindelia de Morestel ne présente pas de spot violacé au Rf 0,90 mais conserve sa tache bleue initiale.

Action du trichlorure d'antimoine.

Ce réactif est employé en solution chloroformique saturée. Sur les chromatogrammes avec le mélange de PARTRIDGE nous obtenons les résultats suivants :

Rf	251	250	264	265
0,98		rose violacé	violacé	violacé
0,95		jaune		
0,70	violacé			
0,60		jaune	jaune pâle	jaune pâle
0,55	gris	gris	gris	gris
0,45	gris	gris		

Le réactif au trichlorure d'antimoine ayant fait apparaître des colorations se rapportant à des sapogénines nous avons cherché à préciser cette indication.

RECHERCHE DES SAPOGÉNINES (technique de DENOËL) (voir Aubépine).

Les résultats sont les suivants :

Réaction positive +, très positive + + +, réaction négative —.

Résultats	Réaction au trichlorure d'antimoine	Réaction de Hesse-Salkowski
T. 250-252-253-255	+++	+
T. 251-254	+++	
T. 256	—	—
E. 260-262	+++	+
E. 263-264	+++	—
E. 265	+	—

La présence de ces sapogénines est bien confirmée, sauf dans la teinture homéopathique.

Action du Réactif de DRAGENDORFF.

Sur les chromatogrammes obtenus avec le mélange de PARTRIDGE, nous avons trouvé pour toutes ces préparations :

spot orangé à Rf 0,58 (choline),
spot violacé à Rf 0,33,
spot orangé à Rf 0,90 (sauf pour la teinture de Morestel).

L'intensité de ces taches est variable suivant les préparations.

Comparaison entre teinture homéopathique et teinture allopathique.

Mélange de Partridge.

Les deux chromatogrammes des teintures préparées avec des plantes françaises sont nettement différents.

Teinture allopathique			Teinture homéopathique	
Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V.	U. V. + NH ₃
0,98			rouge	rouge
0,95			bleu ciel ++	jaune soufre +
0,90	bleu vert	vert tur- quoise ++		
0,80	bleu	bleu roi fl. ++	bleu ++	jaune vert + jaune
0,70		jaune	jaune	citron +
0,60		jaune ocre	jaune paille	jaune citron
0,55	crème	crème		

Conclusion générale.

Les différentes recherches effectuées sur ces préparations nous ont amené à conclure que la drogue indigène est peu comparable à la drogue d'exportation. La richesse en résine est de 7 % pour la première, et de 21 % pour la seconde. La différence assez sensible dans les spots indique une composition très différente.

On ne peut distinguer les deux formes galéniques en chromatographie (teinture ou extrait fluide) le titre de l'éthanol utilisé étant très proche.

La teinture homéopathique préparée avec les sommités fleuries fraîches et avec éthanol à 80° donne avec le solvant de PARTRIDGE un chromatogramme différent de la préparation allopathique faite avec la plante sèche : nous pouvons donc les différencier facilement.

L'identité des deux formes galéniques en chromatographie se traduit également par quelques caractérisations des principes actifs :

— deux bases aminées ou alcaloïdes en plus de la choline, révélées par un spot orangé aux Rf 0,90 et 0,25 (sauf pour la drogue indigène) ;

— présence de saponosides ;

— présence de deux flavonoïdes ;

— absence de tanin.

Enfin, comme pour d'autres préparations, le vieillissement peut être décelé par cette technique.

La chromatographie type donnée dans ce travail (plante d'importation) permet une bonne caractérisation.

8. Gui

VISCUM ALBUM L.

Loranthacées

PARTIE EMPLOYÉE.

Les préparations à base de gui peuvent être faites soit avec les feuilles mondées, soit avec les rameaux entiers portant des baies blanches.

RÉCOLTE.

Le lieu de récolte de cette plante parasite est indéterminé : chêne, peuplier, pin, etc...

PRÉPARATION CODEx.

Le Codex 1937 utilisait les feuilles pour la préparation de l'extrait aqueux de gui stabilisé. Le Codex 1949, en plus de cet extrait, indique la poudre de gui stabilisé.

PRÉPARATION.

Selon le Codex, l'extrait se réalise par infusion dans l'eau à 60°, évaporation à température inférieure à 50° à consistance d'extrait mou.

Dans le commerce, on rencontre d'autres préparations plus fréquemment employées que cet extrait, telles que teintures avec éthanol à 60°, extraits fluides et extraits mous non stabilisés. Quelques fabricants indiquent l'origine du prélèvement sur l'arbre (ex. : gui de chêne). Dans l'ensemble une certaine imprécision règne sur le moment de la récolte et les parties employées. Les préparations galéniques sont réalisées soit avec des feuilles mondées, soit avec des tigettes avec feuilles et baies, le matériel étant stabilisé ou non stabilisé.

Il existe enfin, une espèce de *Viscum laxum* Boiss. et Rent., parasitant *Pinus silvestris* et *Pinus Laricio* et parfois *Tilia silvestris*, très différente de l'espèce précitée, qui peut provoquer des confusions.

COMPOSITION CHIMIQUE.

I. — *Dans les feuilles.*

Des bases azotées : choline, tyramine,
un corps de nature alcaloïdique : viscotoxine,
des résines, alcool triterpenique, amyrine = α viscol
lupéol = β viscol,
des saponosides à acide oléanique et acide ursolique,
des matières pectiques,
des sucres : glucose, fructose, xylose, inositol *d* man-
nite,
des acides gras : acide oléique, palmitique, myristi-
que,
de l'acide acétique,
des substances flavoniques : visciflavonoïdes,
des cires, cires alcools, de l'alcool cérylique,
des hydrocarbures,
des ferments : oxydases,
des sels de potassium, calcium, magnésium.

II. — *Dans les baies.*

Comme dans les feuilles on rencontre les mêmes aci-
des gras, l'acide acétique, les cires, les cires alcools, les hy-
drocarbures, les oxydases, l'alcool cérylique,
la viscotoxine serait absente des baies,
une substance mucilagineuse : viscine,
de l'acétylcholine, propionylcholine, phényl-éthyla-
mine
et de la vitamine C.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Teintures.

Couleur jaune brun. Odeur et saveur particulières.
Gouttes au gramme : 56.
Extrait sec varie de 3 à 4,2 %.

Extraits fluides.

Couleur marron. Odeur et goût particuliers.
Extrait sec varie de 12 à 18 %.

FORMES ÉTUDIÉES.

Teintures.

— *Teintures préparées au laboratoire.*

1 teinture de gui entier préparée avec un échantillon d'herboristerie (650) au 1/5 avec éthanol à 60°.

2 teintures de feuilles de gui récoltées en des lieux différents : les unes dans la région lyonnaise (651), les autres à Thonon-les-Bains, Haute-Savoie (652).

2 teintures de tiges et de baies de gui de même provenance que ci-dessus (653-654).

1 teinture de gui mondé préparée avec un échantillon d'herboristerie 655.

— *Teintures commerciales.*

656-657-658-659-660-661-662 préparées avec des plantes non stabilisées.

1 teinture-mère homéopathique 670.

1 teinture de baies de gui séchées 671.

Extraits fluides.

1 extrait fluide préparé au laboratoire avec éthanol à 30° à partir d'un échantillon d'herboristerie 680.

1 extrait fluide commercial 681 préparé à partir de plantes stabilisées et de l'éthanol à 30°.

2 extraits de plantes non stabilisées anciennement préparés 682-683.

2 extraits 684-685 préparés avec des plantes non stabilisées, épuisées par l'eau, ensuite l'extrait fluide a été additionné d'éthanol afin d'avoir un titre final de 15°, ceci en vue de la conservation.

RECHERCHE DES SAPOGÉNINES.

Technique de DENOEL (voir Aubépine).

Anhydride acétique Trichlorure d'antimoine
+ acide sulfurique en sol. chloroformique

Teintures : 651-652-653

654-655-656

 négatif

 négatif

Extrait sec : 680-686

 légèrement positif

 négatif

Teinture : 650

 positif

 coloration jaune

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE DE CES PRÉPARATIONS

I. — Teintures préparées au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Les 4 teintures préparées soit avec des feuilles soit avec des tigettes et baies rapidement séchées et mises en teinture, donnent le même chromatogramme.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rose + + +	rose + + +	rose	rose
0,75	bleu + + +	vert fl. + + +		
0,70	bleu + + +	vert fl. + + +	jaune	vert cl. fl. + +
0,50	bleuté	jaune vert		bleu
0,45	jaune +	jaune +	jaune +	jaune +

Les spots à 0,75 et 0,70 sont de la même couleur et semblent parfois confondus.

Le réactif de DRAGENDORFF révèle la présence de choline à 0,58.

Le trichlorure d'antimoine fait apparaître des spots gris violacé à 0,97, 0,42 et 0,35 (composés stéroliques).

Le perchlorure de fer ne révèle pas de spot.

Le spot rose à 0,99 caractérisant la chlorophylle est très net.

Les 2 teintures préparées avec un échantillon d'herboristerie ont fourni les chromatogrammes suivants :

Teinture de Gui mondé			Teinture de Gui entier	
Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,90		(violet)		(violet)
0,75	bleu	vert +	jaune +	jaune +
0,70	bleu	vert +	bleu +	bleu +
0,55	(bleuté)	vert +	(bleuté)	vert +
0,50	bleuté	vert + +	bleuté	vert + +
0,45	(crème)	vert	(crème)	(vert)

Présence de choline à 0,58, de composés stéroliques à 0,97, 0,42 et 0,35 ; une pulvérisation de chlorure d'al-

minium fait apparaître sur les chromatogrammes de ces deux teintures 2 taches jaunes à 0,70 et 0,55.

Une pulvérisation de potasse alcoolique révèle :

— sur le chromatogramme de la teinture de gui mondé :

un spot violacé à 0,90, un vert clair fl à 0,70 et un jaune à 0,55 ;

— sur le chromatogramme de la teinture de gui entier :

un spot violacé à 0,90, un jaune vert à 0,75, un bleu à 0,70, un jaune à 0,55.

b) SOLVANT : *alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3)*.

Les 4 teintures préparées à partir d'échantillons séchés rapidement et mis en teinture donnent le même chromatogramme.

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rose ++	rose ++	rose	rose
0,76				bleuté
0,72	bleu ++	vert fl. ++	bleu +	vert +
0,68	bleu ++	vert fl. ++	jaune paille +	jaune +
0,56	jaune ++	vert fl. ++	jaune +	jaune +
0,42		bleu violet		

Choline à 0,62, composés saponosides à 0,98, 0,50, 0,52.

Les 2 teintures préparées avec un échantillon d'herboristerie donnent les chromatogrammes suivants :

Teinture de Gui mondé			Teinture de Gui entier	
Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V.	U. V. + NH ₃
0,99	(rosé)	(rose)	(rosé)	(rosé)
0,85		violet		violet +
0,76		(ocre)	jaune +	jaune +
0,72		bleu violet		
0,68	bleu +	vert +	bleu +	bleu fl. ++
0,56	crème	vert	(crème)	(vert)
0,48	crème	vert	(crème)	(vert)
0,42	(bleuté)	bleu	(bleuté)	bleu
0,36	(crème)	vert	(crème)	(vert)

Action du chlorure d'aluminium :

— sur les chromatogrammes de teinture de gui mondé :

spots jaunes peu visibles à 0,76, 0,68 et de 0,56 à 0,36.

— sur les chromatogrammes de teinture de gui entier :

spots bleuté à 0,85, jaunes à 0,76, 0,68 et de 0,56 à 0,36.

Action de la potasse alcoolique :

— sur les chromatogrammes de teinture de gui mondé :

spots bleu à 0,85, jaunes à 0,76, 0,68 et de 0,56 à 0,36 ;

— sur les chromatogrammes de teinture de gui entier :

spots bleu à 0,85, jaunes à 0,68 et de 0,56 à 0,36.

Présence de choline à 0,58.

Présence de saponosides à 0,98, 0,60 et 0,52.

II. — Teintures commerciales.

Toutes les teintures commerciales étudiées (661 et 662 exceptées qui sont des préparations très anciennes) donnent sensiblement le même chromatogramme que celui obtenu avec la teinture de gui mondé (échantillon d'herboristerie).

Les variations sont les suivantes :

a) Chromatogramme obtenu avec le solvant de PARTRIDGE :

— les vapeurs ammoniacales font apparaître un spot violet à 0,60, celui à 0,90 est très vert ;

— à la potasse alcoolique le spot à 0,75 reste bleu.

b) Chromatogramme obtenu avec le solvant à l'alcool isoamylique :

— le spot violet à 0,85 est très net après action de l'ammoniac ;

— le spot à 0,42 est crème et passe au vert à l'ammoniac.

La teinture 661 présente à la place du spot à 0,75, 0,70 (PARTRIDGE) ou 0,76 (isoamylique) un spot jaune.

Le chromatogramme de la teinture 662 est à peine fluorescent en lumière U.V.

Les vapeurs ammoniacales font néanmoins apparaître les spots : les spots jaunes sont très pâles, les violets bien marqués.

La teinture homéopathique 670 possède tous les spots bleus (devenant verts à l'ammoniac) de la teinture de gui mondé, mais tous les spots violets sont absents. Le spot rose de chlorophylle à 0,99 est très net.

Il a été retrouvé pour toutes ces teintures :
de la choline,
3 dérivés sapogéniques.

III. — Extraits fluides.

a) *Extrait fluide témoin :*

préparé avec une plante d'herboristerie 680.

Il donne les mêmes chromatogrammes que ceux obtenus avec les teintures commerciales.

I. — Avec le solvant de PARTRIDGE.

Les spots violets (0,90, 0,60) sont très nets.

Le spot à 0,75, 0,70 est à l'état de traces.

Les spots de 0,55 à 0,45 sont bien marqués.

Le chlorure d'aluminium et la potasse alcoolique donnent les mêmes réactions qu'avec les teintures commerciales.

Présence de choline et de 2 dérivés stéroliques à 0,97 et 0,35.

II. — Avec le solvant à l'alcool isoamylique.

Absence de spot ocre à 0,75.

Le spot à 0,68 est très pâle.

Les spots de 0,56 et 0,36 sont verts.

Le chlorure d'aluminium et la potasse alcoolique donnent les mêmes réactions qu'avec les teintures commerciales.

La choline est révélée par le réactif de DRAGENDORFF.

Le trichlorure d'antimoine montre la présence de 2 dérivés stéroliques à 0,98 et 0,52.

b) *Extraits fluides commerciaux.*

I. — Les extraits 684, 685 donnent les mêmes chromatogrammes que le témoin. Le chromatogramme de l'extrait 684 a le spot bleu de 0,75-0,70 (PARTRIDGE) ou 0,60 (isoamylique), plus visible.

II. — Des extraits anciennement préparés 682, 683 ont un spot bleu violet +++ à 0,97 (PARTRIDGE) ou 0,98 (isoamylique) ne variant pas sous l'action des réactifs.

III. — L'extrait fluide 681 a tous ses spots très marqués.

Le spot bleu violet +++ à 0,97 est très marqué ainsi que ceux à 0,90 et 0,75, 0,70 (PARTRIDGE) ou à 0,98, 0,85, 0,68 (isoamylique).

Les réactifs chimiques font apparaître les mêmes spots que le témoin.

IV. — L'extrait fluide stabilisé 682 ressemble à la teinture préparée avec des plantes récoltées.

Conclusions.

L'examen de ces teintures et extraits fluides permet quelques remarques :

— Des échantillons récoltés en des lieux différents (Région Lyonnaise et Thonon) donnent le même chromatogramme.

— Les teintures des feuilles et des tigettes et baies fournissent des chromatogrammes ayant les mêmes éléments fluorescents. La teinture de baies 671 avec solvant de PARTRIDGE (phase organique) donne uniquement 3 bandes dont 2 bleues à Rf 0,50 et 0,38 et la troisième crème à Rf 0,10. Les principes mucilagineux de cette plante gênent considérablement le développement du chromatogramme. Sous l'action des vapeurs ammoniacales, les 2 bandes bleues virent au vert intense, et il apparaît une bande jaune de Rf 0,65, puis jaune pâle de Rf 0,35. Cet ensemble se rapproche de celui obtenu à partir des préparations à base de feuilles,

Les extraits obtenus avec des éthanols au maximum de 30° ne possèdent que 2 dérivés saponosides au lieu de 3, ce qui fait supposer que le solvant ne retient pas un de ces dérivés qui pourrait être du type de l'ursone car ce corps est insoluble dans l'eau.

Les teintures préparées avec une plante séchée rapidement et mise en teinture et avec une plante d'herboristerie présentent des différences :

La teinture préparée après cueillette et séchage de la plante donne des chromatogrammes où il y a peu de

spots mais très nets et bien délimités. Il en est de même de l'extrait fluide de plante stabilisée.

La teinture à base de plante d'herboristerie donne des chromatogrammes où se trouvent tous les spots obtenus avec la teinture précédente mais très pâles et mal délimités et d'autres spots peu colorés apparaissent. Il semble donc que le vieillissement de la plante et les conditions de séchage avant la mise en teinture aient un rôle important. On peut supposer, en effet, qu'il y a une baisse de certains constituants et même une dégradation de ceux-ci en plusieurs composés, qui donnent des spots supplémentaires en chromatographie.

Les teintures commerciales et extraits fluides ont (aux exceptions près) des chromatogrammes très peu différents ce qui rend difficile la distinction. Toutes ces préparations à base de plante non stabilisée donnent en chromatographie des spots très pâles et mal délimités, ce qui rend la caractérisation extrêmement difficile et il n'est pas souhaitable d'utiliser ce procédé pour la diagnose.

9. Hamamélis

HAMAMELIS VIRGINIANA L.

Hamamélidacées

PARTIE EMPLOYÉE.

Comme l'indique le Codex 1949, les préparations sont faites à partir des feuilles d'Hamamélis.

RÉCOLTE.

L'Hamamélis est un arbuste des bois humides des Etats-Unis et du Canada. Les feuilles y sont recueillies sans soin particulier et simplement séchées ; elles se trouvent en herboristerie, froissées et pressées.

PRÉPARATION CODEX.

Le Codex utilise les feuilles pour la préparation de la teinture, l'extrait fluide et l'extrait mou.

La teinture et l'extrait mou se font avec de l'éthanol à 60°, l'extrait fluide avec de l'éthanol à 45°, selon les techniques indiquées par le Codex.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Hamamélitanin, composé d'acide gallique et d'hamamélose.

Hamaméline (résine).

Essence.

Quercétroside.

Acide chlorogénique.

Choline.

Sucres.

Mucilages.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

Teintures.

— préparées au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie 350,

— commerciales 351-352-353-354-355-356-357-358,

— une teinture-mère homéopathique préparée avec feuilles fraîches et écorcé avec de l'éthanol à 80° 360.

Extraits fluides.

- préparé au laboratoire 370,
- commerciaux 371-372-373-374-375-376-377.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Teintures.

Liquide brun verdâtre, saveur astringente.

Ne précipite pas par addition de son volume d'eau distillée (Codex).

Nombre de gouttes au gramme : 53.

Extrait sec varie de 3,5 à 4,4 %.

Extraits fluides.

Liquide brun foncé, saveur astringente.

Précipite par addition de 10 fois son poids d'eau, par filtration on obtient un liquide jaune ne précipitant pas par une solution aqueuse de tanin à 2 %.

Extrait sec varie de 17 à 20,3 %.

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS
EN CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teinture préparée au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,97				bleuté
0,95	jaune	jaune	vert très fl. + + +	ocre pâle
0,92		violet + +	bleuté	
0,88	bleu clair + +	bleu clair	(vert clair)	bleu clair
0,86	jaune pâle	jaune ocre	jaune vert	jaune
0,78	bleu + +	vert + + +	jaune	jaune
0,65		violet		
0,54	(jaune pâle)	jaune pâle		
0,45	(bleuté)	violet		
0,40	(jaune pâle)	vert	jaune pâle	jaune pâle
0,35	vert. fl. + +	jaune ocre + +	jaune	jaune
0,30	(jaune pâle)	jaune pâle		

Par comparaison avec des témoins il a été décelé :

du quercétroside à un Rf de 0,86,

de l'acide chlorogénique : spot bleu à 0,78 passant au vert sous l'action de l'ammoniac,

de l'acide gallique : spot violet sous U.V. qui devient bleu-noir après action du perchlorure de Fer à 0,76,

de la choline : après action du réactif de DRAGENDORFF à 0,58.

Le spot rose à 0,99 sous U.V. et vert en lumière du jour est celui de la chlorophylle.

Le perchlorure de fer, caractérisant des tanins galiques donne des spots bleu-noir à 0,92, 0,65, 0,45, 0,76 (acide gallique).

Les réactifs au chlorure d'aluminium et à la potasse alcoolique révèlent en particulier des composés flavoniques aux Rf de 0,95 et 0,86.

b) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase aqueuse).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,96	bleu clair + + +	bleu clair +	vert clair + +	(bleu clair)
0,91	violacé	bleu foncé		bleu violacé
0,87	bleu + + +	vert fl. + +	vert clair + +	(jaune)
0,82	violet	violet		ocre
0,79	(ocre)	ocre	jaune	(jaune)
0,73	(traces violacées)			ocre
0,69	violacé	ocre	jaune	(bleuté)
0,33				jaune
0,30	jaune + + +	jaune + + +	jaune vert cl. fl. + + +	
0,27	jaune + +	jaune + +	jaune + +	jaune + +

Le perchlorure de fer a donné des spots bleu-noir à 0,91, 0,82, 0,73.

L'acide gallique est à 0,82.

La choline à 0,98.

Le quercétroside à 0,30.

L'acide chlorogénique à 0,87.

c) SOLVANT AZÉOTROPIQUE :

Butanol - acide acétique - eau (30-48-22).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rose)	(rose)	(rose)	(rose)
0,97		(bleu vert)		bleu
0,94	(violacé)	violet	vert fl. ++	jaune ocre
0,90	(ocre)	(ocre)	ocre	bleu
0,82	bleu	vert	jaune	jaune
0,70	ocre	jaune	jaune vert	jaune
0,65	bleu	vert	bleuté vert	bleuté
0,60	bleu	vert clair		
0,55	violacé	violet		brun violacé
0,45	vert clair	vert clair		
0,38	jaune pâle	jaune pâle		

Nous retrouvons les différents composés chimiques :

Acide chlorogénique à 0,82.

Acide gallique à 0,68.

Chlorophylle à 0,99.

Composés flavoniques (quercétroside) à 0,70.

Tanins galliques à 0,94 et 0,55.

d) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,94	bleuté	(bleuté)	vert très fl. ++	jaune
0,90	(traces jaunâtres)	jaune +		
0,85		violet ++		
0,80	bleuté	bleu vert		
0,72	jaune	jaune	jaune	bleu
0,60	bleu	bleu vert	bleu vert	jaune
0,54	bleu	vert	jaune	bleuté
0,44	brun	brun violacé		
0,40	jaune clair	jaune clair		
0,35		violet		
0,30	vert	jaune vert		

Les composés chimiques ont été retrouvés aux Rf suivants :

Quercétroside à 0,72.

Acide chlorogénique à 0,60.

Acide gallique à 0,60.

Choline à 0,60.

Chlorophylle à 0,99.

Tanins galliques (hamamélitanins) à 0,85 et 0,35.

II. — Teintures commerciales.

a) Solvant de PARTRIDGE (phase organique).

Les chromatogrammes des 9 teintures commerciales analysées présentent des variations faibles :

une série 350-354-353-357 a des spots très pâles à 0,95 et 0,86,

une autre série 351-352-355 a ces mêmes spots plus intensément jaunes,

une teinture plus ancienne 358 possède à 0,35 un spot jaune à la place du vert fluorescent et les taches jaunes à 0,53 et 0,40 sont plus accentuées. AlCl_3 ne révèle pas de spot vert à 0,94.

b) Solvant azéotrope.

Les chromatogrammes des 9 teintures étudiées présentent de faibles variations :

une série 351-352-355 a un spot jaune bien visible à 0,90,

une série 350-354-353-357 a deux spots jaunes à 0,90 très peu visibles,

une teinture assez ancienne 356 paraît plus concentrée que les autres car tous les spots du chromatogramme sont plus chargés en couleur. Le AlCl_3 révèle à 0,94 un spot violet au lieu de vert.

c) Solvant à l'alcool isoamylique.

Les chromatogrammes des 9 teintures commerciales présentent de faibles variations :

une série 351-352-355 a un spot à 0,84 bien visible ainsi qu'à 0,62,

une série 350-354-353-357 a ces 2 spots jaunes 0,84, 0,62 très pâles mais le bleu à 0,70 est alors plus net,

une teinture assez ancienne 356 paraît plus concentrée que les autres car tous les spots du chromatogramme sont plus chargés en couleur, en particulier ceux à 0,40, 0,35, 0,30. Le AlCl_3 révèle aussi un spot violet à 0,94 et pas de spot vert à ce Rf,

une teinture de préparation très ancienne (358) possède un spot jaune à 0,30 au lieu de vert et ceux à 0,40 et

0,35 sont plus chargés en couleur. Le Al Cl_3 révèle aussi un spot violet à 0,94 et pas de spot vert à ce même Rf.

III. — Extrait fluide préparé au laboratoire.

1. — *Solvant de PARTRIDGE.*

Le chromatogramme de l'extrait fluide témoin est sensiblement le même que celui de la teinture. Nous y trouvons seulement une différence d'intensité dans les spots suivants :

jaune plus intense à 0,95 et 0,86,
bleu à 0,88 peu visible.

On observe ces mêmes variations après action des vapeurs ammoniacales.

2. — *Solvant azéotropique.*

Le chromatogramme est identique à celui de la teinture témoin.

3. — *Solvant à l'alcool isoamylique.*

Le chromatogramme de l'extrait fluide témoin est le même que celui de la teinture.

IV. — Extraits fluides commerciaux.

Sur les chromatogrammes des 7 extraits fluides étudiés, un seul (377) présente une variation avec le témoin, il possède un spot vert fluorescent devenant jaune citron sous l'action des vapeurs ammoniacales à 0,92 (PARTRIDGE) ou 0,94 (isoamylique) ou 0,97 (azéotrope). Il est à noter aussi que l'extrait (n° 376) a ses spots violets (0,92, 0,76, 0,65, 0,45) de couleur plus intense.

COMPARAISON AVEC UNE TEINTURE-MÈRE HOMÉOPATHIQUE

1. — *Solvant de PARTRIDGE.*

0,99 rose ++, 0,95 jaune, 0,86 jaune, 0,78 bleu ++ (vert + NH_3) 0,65 violacé, 0,45 violet (plus fluorescent avec NH_3).

Le Al Cl_3 fait apparaître un spot vert à 0,95 et jaune à 0,78.

Le Fe Cl_3 des tanins galliques à 0,85, 0,35, 0,30, 0,60 (acide gallique).

2. — *Solvant azéotrope.*

0,99 rose +++ bleuté 0,92 jaune 0,94 bleuté 0,65 (vert + NH_3) 0,55 violet (plus fluorescent + NH_3).

Le AlCl_3 fait apparaître 1 spot vert à 0,97, 2 spots jaunes à 0,65 et 0,60.

Le FeCl_3 des tanins galliques à 0,94, 0,55, 0,45, 0,68 (acide gallique).

3. — Solvant à l'alcool isoamylique.

Rose 0,99, bleuté 0,94, jaune 0,90, bleu violet 0,85, jaune 0,72, bleu (bleu vert + NH_3) 0,60, bleu (vert + NH_3) 0,54, violet (plus fluorescent + NH_3) 0,44.

Le AlCl_3 fait apparaître un spot vert à 0,97 et 2 spots jaunes à 0,72 et 0,60 et le FeCl_3 des tanins galliques à 0,85-0,35-0,30 et 0,60 (acide gallique).

L'analyse chromatographique révèle donc une différence entre ces teintures mais l'origine morphologique est différente (écorce + tige + feuille).

Conclusion générale.

Teintures.

Sur les 8 analysées :

1 est complètement différente (préparation ancienne).

7 se rapprochent du témoin et peuvent se diviser en 2 groupes en fonction de la teinte bleue ou jaune plus ou moins intense.

Dans l'ensemble chromatogrammes très voisins, donc diagnose possible.

Révélation chimique identique, spécialement hamamélitanin.

Extraits fluides.

7 extraits analysés :

1 est totalement différent (377) et ne semble pas correspondre à la plante d'origine.

1 extrait (376) présente des intensités de fluorescence différente (violet) qui peuvent causer une erreur dans la lecture du chromatogramme.

Tous les autres sont identiques au témoin.

Dans l'ensemble, la chromatographie de ces préparations galéniques à base d'hamamélis est possible par cette méthode, qui permet d'étudier soit les falsifications, soit le vieillissement. De plus la présence de composés chimiques comme le quercétroside ou l'hamamélitanin, retrouvés dans l'analyse sont des tests à ajouter pour la diagnose.

10. Noisetier

CORYLUS AVELLANA L. *Bétulacées*

PARTIE EMPLOYÉE.

Le noisetier n'est pas inscrit au Codex. Les préparations se font surtout avec les feuilles, l'écorce est également utilisée.

PRÉPARATION.

Les feuilles servent à préparer des teintures et extraits pouvant falsifier les préparations à base de feuilles d'Hamamélis. Elles sont également employées en thérapeutique.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Tanin.

Dérivés flavoniques (myricitroside).

Acide allantoïque.

Guanoside.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

Teintures.

2 préparations effectuées au laboratoire avec de l'éthanol à 60° avec des plantes provenant de 2 herboris-
teries différentes, 300-301.

5 teintures commerciales 302-303-304-305-306.

1 teinture-mère homéopathique d'écorce et de jeunes
rameaux frais, 307.

Extraits fluides.

Un extrait fluide préparé au laboratoire : 310 avec
éthanol à 30°.

Cinq extraits fluides commerciaux 311 (éthanol 45°) 312
(vieux) 313 (éthanol 30°), 314 (éthanol 22°), 315 (vieux) 316.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIO-CHIMIQUES.

Teintures.

Liquide brun verdâtre, odeur et saveur particulières.
Extrait sec varie de 2,7 à 3,2 %.
Nombre de gouttes au gramme : 56.

Extraits fluides.

Liquide brunâtre, odeur et saveur particulières.
Extrait sec voisin de 16,5 %.

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS
EN CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teintures.

A. — TEINTURES PRÉPARÉES AU LABORATOIRE.

Les deux donnent les mêmes chromatogrammes.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,97	bleuté	vert clair	vert clair	vert clair
0,92	bleu	bleu	vert clair	jaune
0,87	brun violacé	gris violacé		bleu
0,73	bleu foncé	jaune vert	jaune or	jaune
0,65	bleu	vert		
0,50	bleu clair	vert	bleu	bleuté
0,47	(ocre)	(ocre)		
0,42	jaune clair	jaune	jaune clair	(jaune pâle)
0 35	(ocre pâle)	(ocre pâle)		bleu violet

Le réactif de DRAGENDORFF ne révèle pas de spots (absence de choline, d'alcaloïdes).

Les réactifs au chlorure d'aluminium et à la potasse alcoolique montrent la présence d'un composé flavonique en particulier au Rf 0,73.

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase aqueuse).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,93	bleu	bleu		bleu fl. +++
0,85	bleu ++	vert fl. ++	vert clair fl. +	vert fl. ++
0,78	brun violacé	marron	jaune vif	marron
0,70	bleu ++	bleu ++	bleu cl. fl. ++	bleuté
0,25	(crème)	(crème)	(crème)	(crème)
0,20	(crème)	(crème)		

Dérivé flavonique retrouvé : (myricitroside) à 0,78.

b) SOLVANT AZÉOTROPE :

Butanol - acide acétique - eau (30-48-22).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,91	traces bleutées	(bleu vert)		(violacé)
0,84	bleu fl. ++	bleu fl. ++	bleu	vert
0,78	violacé	violacé	jaune	bleu
0,74	bleu	vert		
0,68	ocre	jaune	jaune or	jaune vert
0,64	bleu ++	bleu vert		
0,60	jaune ocre	jaune ocre	jaune ocre	jaune ocre
0,40	crème	crème		

Il a été retrouvé la chlorophylle à 0,99, des traces de tanin à 0,85 et d'un composé flavonique à 0,68.

c) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,96		bleu	vert clair	vert clair
		vert pâle		
0,90	(bleuté)	bleu pâle		bleu
0,80	bleu +	vert +	bleu	
0,76		(jaune)		
0,72	violacé	violacé		
0,60	gris bleu	jaune +++	jaune or	bleuté jaune
0,50		marron		
0,47	crème bleuté	vert +		
0,44	bleu +	vert +	bleu	bleuté
0,40	jaune ocre	jaune ocre		
0,35	jaune ocre	jaune ocre	jaune clair	jaune clair
0,30	jaune ocre	jaune ocre		

Il a été retrouvé la chlorophylle à 0,99, des traces de tanin à 0,40, un dérivé flavonique à 0,60.

B. — TEINTURES COMMERCIALES.

Quelque soit le solvant utilisé, les chromatogrammes des teintures commerciales étudiées sont identiques à ceux de la teinture témoin. L'action des réactifs ne montre pas de variation sauf dans l'intensité des teintes.

II. — Extraits fluides commerciaux.

Cinq sur les six extraits fluides étudiés présentent des chromatogrammes identiques à ceux de la teinture témoin. Même réaction avec les réactifs révélateurs.

Nous avons constaté que les spots à 0,47-0,42-0,35 (PARTRIDGE) ou 0,40-0,35-0,40 (isoamylique) ou 0,60-0,40 (azéotrope) sont plus nets et mieux délimités chez les extraits fluides que chez les teintures.

Un extrait fluide (313) paraît un peu plus concentré en principes actifs car tous les spots sont plus chargés en couleur.

Un extrait fluide très ancien (312) présente des chromatogrammes différents ; les spots retrouvés sont les suivants :

— *Solvant de PARTRIDGE* : bleuté 0,50, jaune 0,42, jaune 0,35.

Il n'y a pas de variation après action des vapeurs ammoniacales et du chlorure d'aluminium.

Aucun spot n'est obtenu avec le perchlorure de fer ni avec le réactif de DRAGENDORFF.

Spot supplémentaire bleuté à 0,80 sous action de la potasse alcoolique.

— *Solvant azéotrope* : bleu roi 0,62, crème 0,50, crème 0,40.

Aux vapeurs ammoniacales et la potasse alcoolique, il apparaît 2 spots supplémentaires à 0,64 ocre et 0,66 bleuté.

Le chlorure d'aluminium fait apparaître en plus un spot violacé à 0,78 ; pas de spot avec Fe Cl_3 ou le réactif de DRAGENDORFF.

— *Solvant à l'alcool isoamylique* : bleuté 0,44, jaune 0,35, jaune 0,30.

Les vapeurs ammoniacales font apparaître un spot bleu vert à 0,47.

Le chlorure d'aluminium révèle un spot bleuté à 0,75.

Aucun spot n'est obtenu avec le perchlorure de fer ni avec le réactif de DRAGENDORFF.

La potasse alcoolique rend plus intense le spot bleu à 0,44.

Le vieillissement de cet extrait fluide traduit dans l'examen chromatographique des différences importantes.

III. — Comparaison avec une teinture-mère homéopathique (éthanol à 80° — plante fraîche).

Cette teinture donne des chromatogrammes très différents.

Nous y retrouvons les spots suivants :

— *Mélange de PARTRIDGE* : rosé 0,99, bleuté 0,58, jaune pâle 0,48, jaune pâle 0,42.

Les vapeurs ammoniacales font légèrement varier le spot bleuté à 0,58 vers le bleu violet.

Le chlorure d'aluminium et la potasse alcoolique ne donnent pas de changement dans les teintes des chromatogrammes.

Aucun spot au réactif de DRAGENDORFF.

Trace grise à 0,45 après action du perchlorure de fer.

— *Mélange azéotropique* rose 0,99, bleu roi fl. +++ 0,68, jaune pâle 0,60, jaune pâle 0,48.

Pas de variation aux vapeurs ammoniacales.

— *Mélange à l'alcool isoamylique* rose 0,99, bleuté 0,50, jaune 0,42.

Pas de variation après l'action des vapeurs ammoniacales, KOH.

Spot supplémentaire ocre pâle à 0,78.

Conclusion.

Les teintures et extraits fluides de Noisetier donnent un chromatogramme identique.

Une teinture très ancienne perd beaucoup de composés et le chromatogramme examiné en lumière U.V. filtrée est très pâle avec très peu de spots (312).

La teinture homéopathique est riche en chlorophylle car elle est faite avec une plante fraîche, mais elle est pauvre en autres composants.

La teinture homéopathique n'est pas préparée avec les feuilles seules mais avec des feuilles et de jeunes rameaux, aussi nous pouvons facilement la différencier de la teinture allopathique.

COMPARAISON ENTRE LES PRÉPARATIONS D'HAMAMÉLIS ET DE NOISETIER.

Les préparations à base de ces deux plantes donnent des chromatogrammes bien reproductibles, ce qui permet une comparaison plus facile de celles-ci. Les chromatogrammes permettent une bonne différenciation : en particulier nous retrouvons chez l'hamamélis du quercétroside, de l'hamamélitanin (acide gallique), de l'acide chlorogénique et de la choline.

Ces corps sont absents chez le noisetier où l'on remarque en particulier une flavone (myricitroside) à 0,73 (butanol) ou 0,60 (isoamylique) ou 0,68 (azéotrope).

La technique chromatographique (circulaire ou ascendante) permet une bonne caractérisation, même lorsque ces deux teintures sont mélangées.

11. Noyer

JUGLANS REGIA L.

Juglandacées

PARTIE EMPLOYÉE.

Le noyer n'est pas inscrit au Codex. Les préparations se font principalement à partir des feuilles. On a pu aussi utiliser l'écorce, le brou de noix, la noix.

RÉCOLTE.

Le noyer est un bel arbre de l'Europe tempérée. On en récolte les feuilles bien vertes de préférence en Juin-Juillet. Celles-ci sont détachées avec ou sans le rachis et séchées en couches assez minces.

PRÉPARATIONS.

Il n'y a pas de préparations galéniques à base de noyer inscrites au Codex.

L'industrie pharmaceutique nous fournit des teintures préparées avec de l'éthanol à 60°, des extraits fluides préparés soit par extraction avec de l'eau (411-412) soit avec de l'éthanol à 30° (413). Quand les fabricants emploient l'eau comme liquide extractif, ils rendent le produit stable par addition d'éthanol et amènent le titre à 15°.

COMPOSITION CHIMIQUE : Étudiée par BOUCHERLE (7) :

Essence.

Inosite.

Juglandine.

Juglone α et β hydrojuglone et α glucoside de β hydrojuglone.

Acide nucitanique (tanin catéchique).

Matières pectiques.

Matières résineuses.

FORMES GALÉNIQUES ÉTUDIÉES.

Teintures.

Préparée au laboratoire avec échantillon d'herboristerie (400).

Commerciales 401-402-403-404.

Extraits fluides.

Préparés au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie (410) et de l'éthanol à 30°.

Extraits fluides commerciaux.

411-412 extraits aqueux.

413 extrait fait avec de l'éthanol à 30°.

414-415-416 extraits dont l'âge est supérieur à 10 ans.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Teintures.

Liquide brunâtre.

Odeur et saveur particulières.

Nombre de gouttes au gramme : 55.

Extrait sec varie de 1,6 à 1,1 %.

Extraits fluides.

Liquide brun.

Odeur et saveur particulières.

Extrait sec varie de 14,75 à 21 %.

Réactions d'identité.

Recherche de la Juglone (Selon la méthode SCHINDLER).

A 25 ml de teinture ou 5 ml d'extrait on ajoute 10 ml d'eau et 0,5 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est distillé et le distillat doit présenter les caractères suivants :

— être jaune et apparaître en bleu très fluorescent sous lumière U.V. ;

— donner une coloration violette par addition d'une solution saturée d'acétate de nickel dans l'éthanol dilué ;

— donner une coloration rouge ou rose par addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

Les quinones non entraînées par la vapeur d'eau sont extraites du résidu de la distillation avec de l'éther sulfurique, elles doivent donner une solution éthérée jaune qui précipite en jaune orangé sous l'action de l'acétate de nickel.

<i>Résidu de la distillation par l'éther sulfurique</i>	<i>Coloration en lumière du jour</i>	<i>Acétate de nickel</i>
Teintures 400-402-404	néant	néant
Teintures 401-403	jaune-brun clair	précipité jaune orangé + + +
Extr. fluides 410-413	jaune-brun clair	précipité jaune orangé + + +
Extrait fluide 412	jaune opalescent	précipité jaune pâle
Extrait fluide 414	jaune très pâle	colorat. jaune orangé tr. pâle
Extr. fluides 411-415	néant	néant

Le résidu de la distillation repris par l'éther sulfurique donne les résultats suivants, selon les différents échantillons :

La recherche de la Juglone a été négative dans les distillats de toutes les préparations, les quinones non entraînées par la vapeur d'eau donnent des réactions positives à l'acétate de nickel dans la plupart des cas.

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS EN CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teinture préparée au laboratoire.

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,96	(traces bleutées)	(traces bleu vert)	vert clair	vert clair
0,78	traces bleutées	bleu vert	jaune	jaune
0,74		(bleuté)	(bleu violacé)	bleu roi
0,71	traces ocre	ocre ++	jaune	jaune
0,63	bleu ++	bleu vert ++	vert clair	bleu vert
0,48	crème	jaune clair	jaune pâle	jaune pâle
0,40	jaune clair	jaune	jaune pâle	jaune pâle
0,32	ocre pâle	(ocre pâle)	(jaune pâle)	jaune pâle

Aucun spot n'a été révélé après action du réactif de DRAGENDORFF (absence d'alcaloïde, choline et différentes bases aminées).

Le perchlorure de fer donne une faible tache bleu noir de Rf 0,80 (acide nucitanique ?)

Aucun spot rosé avec l'acétate de nickel ou la potasse alcoolique, devant révéler la Juglone : celle-ci n'est donc pas décelable dans cette teinture. La potasse alcoolique et le chlorure d'aluminium en lumière du jour ou en U.V. révèlent la présence de 2 flavones à 0,78 et 0,71.

b) *Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase aqueuse.*

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,96				jaune ++
0,92	bleu violacé ++	bleu violacé ++	bleu violacé ++	bleu ++
0,86	vert +++	vert +++	vert clair ++	jaune
0,75				violacé

Traces noirâtres à 0,75 avec le perchlorure de Fer.

c) SOLVANT AZÉOTROPE :

Butanol - acide acétique - eau (30-48-22).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rose)	(rose)	(rose)	(rose)
0,93	jaune vert clair	vert clair	vert clair fl.	vert clair
0,89		bleu	vert clair	bleu
0,81	jaune vert clair	jaune paille	jaune clair	jaune clair
0,75	bleu	vert ++	jaune or	jaune or
0,63	ocre	ocre		

Aucun spot après action du réactif de DRAGENDORFF.

Pas de spot rose après action de l'acétate de nickel ou potasse alcoolique ; juglone non décelée mais présence de flavone à Rf 0,75 avec le réactif au chlorure d'aluminium. Avec le perchlorure de fer traces bleu noir à 0,80.

d) SOLVANT :

Alcool isoamylique - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rose)	(rose)	(rose)	(rose)
0,92	(bleuté)	(bleuté)	vert clair +	vert clair +
0,82	bleu	bleu	vert clair	vert clair
0,70	(traces ocre)	ocre ++	jaune +++	(traces jaune)
0,60	(bleuté mat)	(bleuté)	(bleuté)	bleu roi
0,55	ocre	ocre	(traces ocre)	(traces ocre)
0,50	bleu ++	vert clair	vert clair	vert clair
0,40	crème	crème	(crème)	(crème)
0,35	crème	crème	(crème)	(crème)
0,28	crème	crème	(crème)	(crème)

Aucune tache avec le réactif de DRAGENDORFF.

Avec le perchlorure de fer une faible tache bleu noir à Rf 0,85.

Aucune tache rose avec l'acétate de nickel ou la potasse alcoolique mais présence de flavone à 0,70 par chlorure d'aluminium.

II. — Teintures commerciales.

Les chromatogrammes obtenus à partir de teintures commerciales sont semblables à ceux obtenus avec la teinture témoin, il en est de même après action des différents réactifs.

III. — Extraits fluides

— *Extrait préparé au laboratoire.*

Quel que soit le solvant, les chromatogrammes obtenus à partir de cet extrait sont semblables à ceux fournis par la teinture. Les mêmes spots y sont révélés par les réactifs.

— *Extraits commerciaux.*

Les chromatogrammes de ces extraits présentent quelques variations :

— Un extrait 413 a donné les mêmes chromatogrammes que le témoin.

— Avec 2 extraits 414-411 les chromatogrammes révélés avec le solvant de PARTRIDGE ont montré un spot bleu supplémentaire devenant bleu vert à l'ammoniac et jaune à la potasse alcoolique à 0,55, le spot de Rf 0,74 bleu roi à l'ammoniac et à la potasse paraît plus visible. Il n'est pas dissimulé par le spot ocre de Rf 0,71 qui est plus pâle et plus mince.

— Les chromatogrammes obtenus avec les autres solvants n'indiquent pas cette différenciation.

— Un extrait 412 donne un chromatogramme plus pâle que les autres, le spot bleu de Rf 0,78 (PARTRIDGE) ou de Rf 0,82 (isoamylique) est absent, par contre le spot bleu roi de Rf 0,74 est bien visible.

— 2 extraits anciennement préparés 415 et 416 donnent les chromatogrammes suivants :

<i>Rf</i> <i>Partridge</i>	<i>U. V.</i>	<i>U. V. + NH₃</i>	<i>U. V. + Al Cl₃</i>	<i>U. V. + KOH</i>	<i>Rf</i> (<i>isoamylique</i>)
0,93	(rose)	(rose)	(rose)	(rose)	0,99
0,96			vert clair	vert clair	0,92
0,78		(bleu violacé)		bleu violacé	0,82
0,63	bleuté	bleuté	bleu roi fl.	bleu roi fl.	0,50
0,48	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	0,40
0,40	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	0,35
0,32	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	0,28

Nous avons réuni en un seul tableau les résultats des chromatogrammes développés par le solvant de PARTRIDGE et celui à l'alcool isoamylique car les spots y ont tous la même teinte mais à des Rf différents.

Avec le solvant azéotrope nous obtenons 2 spots bleutés ne variant pas sous l'action des vapeurs ammoniacales aux Rf 0,89 et 0,75 ; le chlorure d'aluminium fait apparaître un spot vert clair de Rf 0,95 et la potasse alcoolique fait virer les 2 spots bleutés au bleu roi.

Conclusions.

La comparaison des teintures commerciales avec notre préparation confirme qu'il est possible d'établir une diagnose.

En utilisant des révélateurs chimiques ou les réactions caractéristiques de la Juglone, nous ne retrouvons pas cette substance dans les préparations. Cette observation est en accord avec celles publiées par J. P. VIEGO (62) et BOUCHERLE (7) où cette présence est surtout établie dans le brou de noix. Notons que les préparations sont effectuées avec des feuilles sèches. La présence de dérivés flavoniques est également confirmée.

La comparaison d'un extrait fluide préparé en laboratoire avec les préparations commerciales apporte de grandes différences ; celles-ci, d'après nos renseignements, n'étant pas préparées dans les mêmes conditions (titre alcoolique) il est normal de ne pas retrouver les mêmes chromatogrammes.

Des extraits fluides très anciennement préparés n'ont pas les mêmes fluorescences.

On peut donc conclure à l'impossibilité de donner un chromatogramme type.

12. Orthosiphon

Barbiflore.

ORTHOSIPHON STAMINEUS BENTH.

Labiées

PARTIE EMPLOYÉE.

L'orthosiphon n'est pas inscrit au Codex. Les préparations se font à partir des feuilles.

DESCRIPTION ET RÉCOLTE.

Cet arbrisseau vivace de Malaisie, Australie et Amérique tropicale croît à l'état sauvage le long des marécages et des rivières.

On récolte les feuilles avant la floraison. Celles-ci ont 5 à 7 centimètres de long sur 1 à 2 cm de large, à bords dentés, velues surtout à la face inférieure, à pétioles et nervures de couleur violette.

Ces feuilles nous arrivent à l'état sec, elles ont un aspect verdâtre, une odeur aromatique et une saveur légèrement salée.

PRÉPARATIONS.

L'industrie pharmaceutique nous fournit :

- des teintures préparées avec de l'éthanol à 60°,
- des extraits fluides dont le liquide d'extraction est soit l'eau, soit l'éthanol à 30°, soit l'éthanol à 50°.

COMPOSITION CHIMIQUE : Etudiée par BASIN (3) :

glucoside : orthosiphonoside,
huile essentielle,
une saponine : sapophonine,
du potassium en combinaison organique,
un peu de tanin.

FORMES ÉTUDIÉES.

Teintures.

- préparée au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie 450,
- commerciales 451-452-453-454-455,
- teinture-mère homéopathique 460.

Extraits fluides.

- préparé au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie (470) et de l'éthanol à 30°,
- commerciaux. Les 473 et 474 sont préparés avec de l'eau comme liquide extractif, les 472 et 475 avec de l'éthanol à 30°, les 471 avec de l'éthanol à 50°.

ETUDE DE CES PRÉPARATIONS EN CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE

I. — Teintures.

TEINTURE PRÉPARÉE AU LABORATOIRE

a) SOLVANT :

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	rosé	rosé	rosé	rosé
0,97	(bleu violacé)	(bleu vert)		
0,92	bleu ++	vert ++	vert fl. ++	jaune
0,80	(jaune)	jaune vert	(jaune)	
0,54	bleu fl. +++	vert clair fl. +++	jaune clair fl.	jaune vert clair
0,50	bleu	vert clair +	jaune	jaune
0,44	jaune ocre	jaune ocre	ocre pâle	ocre pâle
0,34	jaune ocre	jaune ocre	ocre pâle	ocre pâle
0,30	ocre pâle	ocre pâle		

Spot très pâle au Rf 0,58 après action du réactif de DRAGENDORFF (choline).

Les spots aux Rf 0,42, 0,44, 0,50 et 0,92 deviennent gris noir sous l'action du perchlorure de fer.

Le spot rose de Rf 0,99 est de la chlorophylle.

Les spots de Rf 0,92 et 0,50 correspondent à la présence de 2 flavones.

b) *Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) phase aqueuse.*

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,95				bleu mat
0,90	bleu + + +	vert + + +	vert clair + +	jaune + +
0,80	bleu + +	vert + +	vert clair + +	jaune + +
0,67	rose violacé + +	rose violacé + +	bleu violacé +	violacé
0,53	ocre	ocre	(ocre)	(ocre)
0,40	(ocre)	(ocre)		

Présence de choline à 0,98.

Le perchlorure de Fer fait apparaître 2 taches aux Rf de 0,90 et 0,80.

Les spots à 0,80 et 0,90 indiquent la présence de 2 flavones.

c) SOLVANT :

Alcool isoamylque - éther de pétrole - acide acétique - eau (3-1-3-3) (phase organique).

Rf	U. V.	U. V. + NH ₃	U. V. + Al Cl ₃	U. V. + KOH
0,99	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,92	bleu violacé +	bleu	bleuté	bleuté
0,80	bleu clair +	vert clair	vert clair	jaune
0,70	jaune pâle	jaune vert		
0,55		bleu		
0,52	jaune clair	jaune clair	jaune	jaune
0,48	bleu fl. + + +	vert clair fl.	jaune	jaune
0,40	(jaune pâle)	(ocre pâle)		

Présence de choline, spot rose de la chlorophylle au Rf 0,99.

Le perchlorure de fer fait apparaître 3 taches aux Rf 0,80, 0,55 et 0,48.

Les spots de Rf 0,80 et 0,48 sont jaunes en lumière ordinaire après action de la potasse, ils indiquent la présence de 2 flavones.

d) SOLVANT AZÉOTROPE :

Butanol - acide acétique - eau (30-48-22).

Rf	U. V.	U. V. + NH_3	U. V. + $AlCl_3$	U. V. + KOH
0,93	(rosé)	(rosé)	(rosé)	(rosé)
0,97		bleu ++	bleu +	bleuté
0,94	(gris ocre)	(gris ocre)		
0,87	bleuté +	jaune vert	vert clair	bleu
0,78	bleu ++	vert ++	jaune	jaune
0,70	jaune pâle	jaune pâle	(jaune pâle)	(jaune pâle)

Présence d'un peu de choline (Rf 0,58), de chlorophylle (0,99).

Le perchlorure de fer fait apparaître 2 taches pâles de Rf 0,97 et 0,87.

TEINTURES COMMERCIALES

Les chromatogrammes obtenus avec les teintures commerciales sont identiques à ceux fournis par la teinture témoin.

Avec le solvant de PARTRIDGE la teinture-mère possède un spot bleu de Rf 0,92 très pâle, pas de tache jaune de Rf 0,80 et un spot bleu de Rf 0,70 plus visible que chez les autres teintures. Les taches de Rf inférieur sont identiques à celles obtenues avec la teinture témoin.

En mélange azéotrope le chromatogramme est semblable à celui de la teinture témoin. Avec le mélange (3-1-3-3) : pas de tache jaune au Rf 0,70, les autres spots sont semblables.

II. — Extraits fluides.

a) *Extrait fluide témoin.*

Le chromatogramme de cet extrait est semblable à celui de la teinture témoin.

Le spot bleu de Rf 0,97 y serait encore plus pâle. Les réactifs donnent les mêmes résultats.

b) *Extraits fluides commerciaux.*

Dans l'ensemble les préparations diffèrent peu des teintures ; on note des variations d'intensité de fluorescence sans doute dues au solvant.

— L'extrait fluide 475 paraît plus concentré car ses spots sont plus chargés en couleur.

— L'extrait fluide 473 a des spots plus pâles.

— Un extrait fluide très ancien a donné les variations suivantes :

disparition des spots de Rf 0,99-0,97-0,80 (PARTRIDGE) ;

l'ammoniac ne fait pas virer en vert les spots de Rf 0,92 et 0,54 dont il ravive la teinte bleu et fait apparaître un autre bleu à 0,57.

— En mélange azéotrope disparition du spot de Rf 0,87 et apparition à cette place d'une teinte bleu roi aux vapeurs ammoniacales.

— Avec le solvant (3-1-3-3) disparition des spots de Rf 0,92-0,70 et 0,52.

— L'ammoniac ne fait pas virer au vert les spots de Rf 0,80 et 0,48.

Conclusion.

Les teintures et extraits fluides préparés à partir de cette plante d'importation donnent des chromatogrammes semblables. Nous avons avec cette plante des résultats reproductibles, et la diagnose est possible.

Une préparation très ancienne donne des résultats différents, ce qui permet de penser à une variation des principes actifs avec le temps.

Il est difficile de donner dans notre analyse des caractérisations chimiques, car l'étude de cette plante est loin d'être connue.

13. Saule blanc

SALIX ALBA L.

Salicacées

PARTIE EMPLOYÉE.

Le saule blanc n'est pas inscrit au Codex. Les préparations se font principalement à partir de l'écorce ; les châtons ont été aussi utilisés.

DESCRIPTION.

Cet arbre qui croît sur le bord des cours d'eau de toute l'Europe Centrale et les marécages de l'Amérique du Nord, livre au droguier son écorce non officinale. Elle se présente sous forme de fragments allongés et irréguliers d'un millimètre d'épaisseur, à surface externe brun cendré avec des lenticelles, et striée longitudinalement. La surface interne, lisse, brun cannelle est finement striée dans le sens de la longueur, sa cassure est nette, sa saveur amère. La structure microscopique de cette écorce est feuilletée en raison de l'alternance de liber dur et mou. Les rayons médullaires tanigènes sont unicellulaires, des fibres se retrouvent dans le parenchyme et le péricycle, les tissus contiennent des mâcles d'oxalate de calcium.

PRÉPARATIONS.

Il n'y a pas de préparations galéniques à base de saule blanc inscrites au Codex. L'industrie pharmaceutique nous fournit :

— des teintures au 1/5 préparées avec de l'éthanol à 60° ;

— des extraits fluides préparés avec comme liquide extractif soit de l'eau, soit de l'éthanol à 20, 30 ou 60°.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Hétéroside : Salicoside qui, par hydrolyse se double en glucose et saligénine et par oxydation à l'acide

nitrique donne de l'hélicine et de l'aldéhyde salicylique.

Tanin.

Oxalate de calcium.

Matières résineuses.

Formes galéniques étudiées.

I. — *Teintures préparées au laboratoire*

- avec des écorces de saule blanc sur prélèvement de jeune rameau de l'année (500) et sur tige âgée (501) ;
- avec des écorces de saule *Marsault* (*Salix capræa*) L. (502) ;
- avec une écorce de saule blanc prélevée en herboristerie (503).

Ces 4 préparations constituent des tests d'analyse (éthanol à 60°).

II. — *Teintures commerciales* 505-506-507-508.

III. — *Teinture homéopathique* préparée avec écorces fraîches (509).

IV. — *Extraits fluides commerciaux* 511 (éthanol à 20°), 512 (éthanol à 30°), 513 (éthanol à 60°), 514 (eau).

V. — *Extrait fluide commercial* provenant de châtons 515.

VI. — *Extraits fluides dont l'ancienneté dépasse 10 ans* 516-517-518.

Caractères analytiques des teintures et extraits fluides.

Teinture.

Couleur marron, aucune odeur.

Astringente au goût.

Extrait sec : 2,04 à 3,5 %

Gouttes au gramme : 57.

Extrait fluide.

Couleur marron, pas d'odeur.

Astringent au goût.

Extrait sec : 6,9 à 15 %.

**Analyses chromatographiques
des teintures préparées au laboratoire.**

Butanol - acide acétique - eau (4-1-5) (phase organique).

Rf	<i>Salix Alba</i>			<i>Salix Capraea</i>		
	U. V.	U. V. + NH ₃	Fe ₃ Cl ₃	U. V.	U. V. + NH ₃	Fe ₃ Cl ₃
0,93		bleu violet + +	traces			
0,88	vert +	bleu vert		traces vertes	bleu vert +	
0,70	(jaune)	(jaune)	traces			
0,60	(bleu)	(bleu)				
0,57				bleu	bleu	
0,45	(ocre)	(ocre)				
0,42				bleu	bleu	

L'analyse faite avec les écorces prélevées en herboristerie n'a donné aucune fluorescence en lumière U. V., ni à l'examen direct après exposition aux vapeurs ammoniacales. Elle ne donne aucun spot avec le perchlorure de fer ni à la lumière du jour, ni à la lumière U. V.

Analyses comparatives des teintures du commerce.

Les 5 teintures analysées ne donnent pas de spots très fluorescents. La comparaison avec des échantillons témoins montrent qu'ils diffèrent sensiblement d'après l'origine des prélèvements et il est difficile de baser sur cette méthode une analyse de ces préparations.

Voici les résultats trouvés :

Une teinture 505 présente une bonne fluorescence jaune (0,70) dont la teinte s'intensifie sous l'action de l'ammoniac.

Deux teintures 506-507 ne donnent aucune fluorescence sauf une légère teinte ocre à 0,65. Aucune révélation sous l'action de NH₃.

Une teinture 508 a 2 bandes peu visibles bleutées (0,52) ocre (0,45).

L'ammoniac révèle une nouvelle bande bleutée (0,88) et jaune pâle (0,64).

La teinture homéopathique ne donne qu'une seule bande fluorescente bleue à 0,54 et une bande rose (0,98).

Sous l'action de l'ammoniac, il apparaît les spots suivants plus fluorescents : rose (0,98) bleu + (0,80) vert ++ (0,90) et un bleu violet ++ (0,60).

La recherche de dérivés phénoliques avec le réactif au perchlorure de fer apporte pour nos teintures préparées au laboratoire deux bandes grises de Rf 0,92 et 0,80. Aucun résultat pour les teintures commerciales et celle de *Salix capraea*.

Analyses comparatives des extraits fluides du commerce.

L'examen des 4 extraits fluides d'écorces 511-512-513-514 en utilisant les mélanges de PARTRIDGE redonne les mêmes résultats que précédemment : fluorescence très réduite, peu d'éléments de comparaison.

Voici les résultats trouvés :

2 extraits fluides 511-512 donnent une bande jaune de Rf 0,40 et une bande bleue 0,47 sous l'action de NH_3 . Il n'y a pas de changement avec 511. Par contre le 512 donne une succession jaune (0,60) bleu (0,47) jaune (0,40) bleu (0,36).

1 extrait fluide 513 donne : jaune (0,70) jaune (0,87) bleuté (0,54) jaune + (0,40) aucune action avec NH_3 .

1 extrait fluide 514 ne révèle qu'une bande bleue de Rf 0,60.

L'examen des 3 extraits fluides préparés avec des châtons de saule (espèce inconnue) n'apporte pas de fluorescence caractéristique.

2 extraits sont identiques 516-517 crème (0,40) bleuté + (0,50).

1 extrait 518 donne la succession crème (0,75) crème bleuté (0,40) crème bleuté 0,28). Les vapeurs ammoniacales n'apportent aucune modification.

Il est difficile de pouvoir différencier les préparations à base de châtons ou d'écorces par ce simple examen chromatographique.

La révélation par un réactif au perchlorure de fer ne donne pas de spot avec les extraits fluides de châton.

3 teintures donnent une teinte grise peu visible (0,97).

Etude des préparations avec d'autres solvants.

Le mélange 3-1-3-3 (alcool isoamylique-éther de pétrole - acide acétique - eau) a été également utilisé. mais n'a pas donné de bons résultats. On retrouve les mêmes

fluorescences plus ou moins atténuées sans éléments de caractérisation.

Essais de caractérisation du Salicoside.

D'après JANOT M. et coll. (28), le Salicoside à l'état pur ne donne pas de fluorescence. La révélation en chromatographie se fait d'après l'auteur par une hydrolyse acide avec acide trichloracétique 20 %, 5 minutes à température peu élevée 70°, puis pulvérisation du réactif des phénols : Réactif de BARTON, mélange à parties égales d'une solution aqueuse de perchlorure de fer à 5 % et de 1 % de permanganate de potassium. Après lavage du chromatogramme à l'acide chlorhydrique, apparition en lumière du jour d'une tache bleue.

D'après A. PERSSON (57), sur chromatographie avec solvant de PARTRIDGE, on peut révéler le salicoside en pulvérisant une solution $\text{SO}_4\text{H}_2 2\text{N}$ et chauffage à 75-80°. On obtient un spot rose en lumière du jour.

Nous avons essayé ces réactions sur les chromatogrammes et avons constaté que pour cette dernière réaction, on distingue nettement le salicoside spot (0,80) dans les teintures préparées avec les écorces récoltées (Saufe blanc) à l'exclusion du saule Marsault.

Les teintures commerciales donnent également la réaction, en particulier les teintures 505-506, la teinture homéopathique, mais nous n'obtenons aucun résultat avec les teintures 507-508.

2 extraits fluides 512 et 513 donnent la réaction. Ceci semble en rapport avec le titre alcoolique.

Conclusion.

De l'ensemble des expériences, nous pouvons conclure que l'examen de ces préparations en chromatographie sur papier n'apporte pas d'éléments fluorescents de caractérisation assez nets, néanmoins la recherche du Salicoside est possible dans plusieurs teintures. Il faut ajouter que les extraits fluides n'ont pas été préparés avec un liquide de même titre extractif, ce qui peut expliquer les différences constatées.

Notons également la faible fluorescence des extraits fluides des châtons qui ressemblent aux préparations d'écorces, mais signalons néanmoins sur deux écorces d'espèces différentes de saule, récoltées et identifiées, la possibilité d'une diagnose par cette technique.

La technique chromatographique dans le cas des préparations galéniques de saule n'est pas à conseiller.

TROISIEME PARTIE

**Enumération des analyses
effectuées**

Résultats généraux

Liste des préparations analysées

Les préparations galéniques ci-dessous ont fait l'objet de nos recherches.

ABSINTHE

Artemisia Absinthium L. (Composées) (teinture Codex 1949).

— Préparations effectuées en laboratoire sur plantes récoltées par nos soins, à l'état de feuilles et en floraison, en plaine et en montagne (n° 102-103-104).

— Préparations effectuées au laboratoire sur échantillons d'herboristerie (n° 100-101).

— Préparations commerciales : Teintures n° 105-106-107-108.

— Teinture-mère homéopathique (n° 110) (éthanol 80° au 1/10 du poids sec de la plante fleurie).

Total des analyses : 10.

ARNICA

Arnica montana L. (Composées) (Teinture Codex 1949).

— Préparations effectuées au laboratoire sur échantillon d'herboristerie: teinture n° 600, extrait fluide n° 620.

— Préparations commerciales : Teintures n° 601-602-603-604-605 ; Extraits fluides n° 621-622.

— Teinture-mère homéopathique n° 610 (éthanol 80° au 1/10 du poids sec de la plante fleurie y compris les racines).

Total des analyses : 10.

AUBÉPINE

Crataegus oxyacantha L. (Rosacées) (Teinture et extrait fluide Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire :

1) Avec des plantes récoltées par nos soins dans la région lyonnaise à partir de sommités fleuries (n° 700), fleurs (n° 701), feuilles (n° 703), fruits (n° 702) pour les teintures ; et de fleurs (n° 720) puis de sommités fleuries (n° 721) pour les extraits fluides.

2) Avec un échantillon d'herboristerie : Teinture (n° 704).

— Préparations commerciales : Teintures (n° 705-706-707-708-709 ; Extraits fluides (n° 722-723-724-725-726).

— Teinture homéopathique (plante fraîche en fruits) (n° 710).

Total des analyses : 18.

ERYSIMUM

Sisymbrium officinale D. C. (Crucifères) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec des plantes récoltées en fleurs dans la région de Montélimar (n° 900), dans la région de Thonon (Hte-Savoie) (n° 901) et avec *Erysimum Cheiranthoides* L. (n° 903), puis avec un échantillon d'herboristerie (n° 902).

— Préparations commerciales : Teintures n° 904-905-906-607 ; Extraits fluides n° 920-921-922-923.

— Teinture homéopathique (plante fraîche fleurie) (n° 910).

Total des analyses : 13.

FUMETERRE

Fumaria officinalis L. (Fumariacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec des plantes fleuries de l'espèce officinale de la région lyon-

naise (n° 800- 801-802-803) avec différentes conditions de séchage ; avec *F. Capreolata* (n° 806).

— Préparations effectuées avec 2 échantillons d'herboristerie (n° 804-805).

— Préparations commerciales : Teintures n° 807-808-809 ; Extraits fluides n°s 820-821-822-823-824 ; Teintures homéopathiques n°s 810-811-812.

Total des analyses : 18.

GELSEMIUM

Gelsemium sempervirens AIT. (Loganiacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparation effectuée au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie (n° 200).

— Préparations commerciales : Teintures n° 201-202-203-204-205 ; Extraits fluides n° 206-207-208-209.

— Préparations homéopathiques : Teintures n° 210-211-212-213-214-215-216-217-218-219.

Total des analyses : 20.

GRINDELIA

Grindelia robusta Nutt. (Composées) (Teinture et extrait fluide Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec une plante d'importation (teinture n° 250) (extrait fluide n° 260) et des sommités fleuries d'une plante récoltée dans la région de Morestel (Isère) vendue en herboristerie (teinture n° 251).

— Préparations commerciales : Teintures n°s 252, 253, 254, 255. Extraits fluides n°s 261, 262, 263, 264, 265, 266.

— Teinture homéopathique n° 256 préparée avec la plante fraîche fleurie de la région de Morestel (Isère).

Total des analyses : 14.

GUI

Viscum album L. (Loranthacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec du matériel récolté dans différentes stations. Teinture de feuilles

mondées, région lyonnaise n° 651 et Thonon-les-Bains sur pommier n° 652. Teintures de baies et de tiges de même provenance n°s 653 et 654.

— Deux préparations provenant d'échantillons d'herboristerie, gui entier teinture n° 650 et gui mondé teinture n° 655. Extrait fluide n° 680.

— Préparations commerciales : Teintures de plantes non stabilisées n°s 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662. Extraits fluides n°s 681, 682, 683, 684, 685.

— Teinture-mère homéopathique n° 670.

Total des analyses : 20.

HAMAMÉLIS

Hamamelis virginiana L. (Hamamélidacées). (Teinture et extrait fluide Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie : Teinture n° 350, extrait fluide n° 370.

— Préparations commerciales : Teintures n°s 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358. Extraits fluides n°s 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377.

— Teinture mère homéopathique (feuilles et écorces fraîches) n° 360.

Total des analyses : 18.

NOISETIER

Coryllus avellana L. (Bétulacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec deux échantillons d'herboristerie : Teintures n°s 300 et 301. Extraits fluides n° 310.

— Préparations commerciales : Teintures n°s 302, 303, 304, 305, 306. Extraits fluides n°s 311, 312, 313, 314, 315, 316.

— Une teinture homéopathique d'écorces et de jeunes rameaux frais n° 307.

Total des analyses : 14.

NOYER

Juglans regia L. (Juglandacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie : teinture n° 400. Extrait fluide n° 410.

— Préparations commerciales : Teintures n° 401, 402, 403, 404. Extraits fluides n°s 411, 412, 413, 414, 415, 416.

Total des analyses : 12.

ORTHOSIPHON

Orthosiphon stamineus Benth. (Labiées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec un échantillon d'herboristerie : Teinture n° 450. Extrait fluide n° 470.

— Préparations commerciales : Teintures n°s 451, 452, 453, 454, 455. Extraits fluides n°s 473, 474, 475, 471, 472.

Total des analyses : 12.

SAULE

Salix alba L. (Salicacées) (Teinture et extrait fluide non Codex).

— Préparations effectuées au laboratoire avec des écorces prélevées sur des arbustes dans la région lyonnaise, jeune rameau de l'année : teinture n° 500, tige âgée teinture n° 501, et sur *Salix caprea* L. teinture n° 503.

— Préparations commerciales : Teintures n°s 505, 506, 507, 508. Extraits fluides n°s 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518.

— Teinture-mère homéopathique n° 509.

Total des analyses : 17.

Résultats généraux

L'analyse des 206 échantillons des préparations galéniques provenant de 13 drogues végétales, en chromatographie circulaire sur papier, et dans certains cas en chromatographie descendante, avec 3 solvants entraîneurs : butanol - acide acétique - eau (phase aqueuse et organique), mélange azéotrope et mélange alcool isoamylique - éther de pétrole - eau - acide acétique (3-1-3-3) nous permet d'apporter quelques éléments au problème de la diagnose.

Comparaison entre différents types de chromatographie.

Il est nécessaire de réaliser plusieurs séries de chromatographies avec solvants différents ; l'intensité, la surface des taches est à noter.

L'avantage de la chromatographie circulaire, dans les conditions expérimentales indiquées dans ce travail (rapplée au chapitre I, page 19) réside dans l'étalement des spots (taches) sous la forme de bandes très visibles, de plus, elle évite les phénomènes d'entraînement, en précise mieux l'emplacement.

Nous avons parfois complété par une chromatographie descendante (voir tableau p. 59) qui a l'avantage de montrer sur un même tableau les différences qui peuvent exister entre plusieurs préparations.

Dans le cas des teintures et extraits fluides végétaux, l'examen chromatographique portant sur la largeur des bandes, l'intensité et la couleur de fluorescence, donne un cadre qui nous paraît suffisant pour l'analyse. Nous donnons dans les tableaux ci-contre la photographie des treize préparations-témoins qui ont constitué les références pour notre travail.

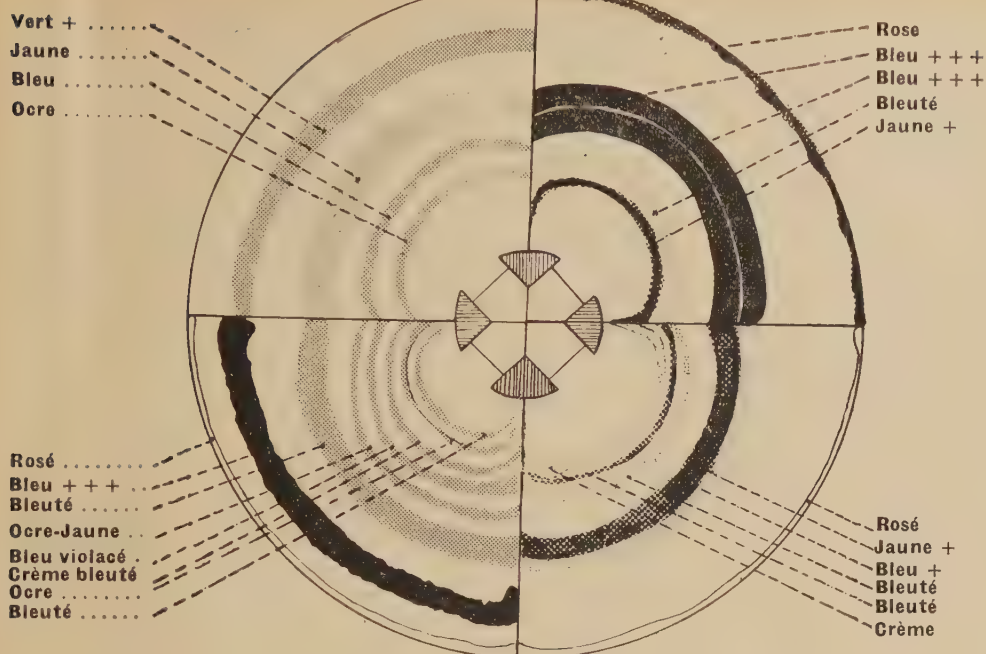
Les réactions chimiques sur les chromatogrammes.

CARACTÉRISATION DES PRINCIPES ACTIFS.

Il serait difficile de baser une analyse chromatographique d'extraits de plantes sur la simple observation

SAULE BLANC

GUI (entier — prélèvement sur pommier)

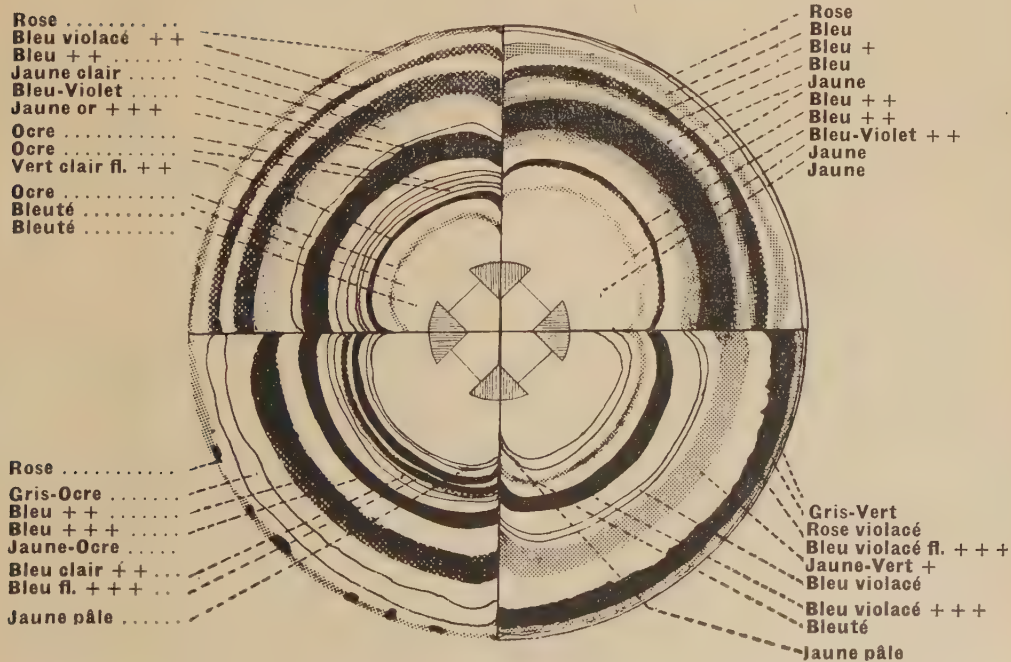


ARNICA

GUI (entier — échantillon d'herboristerie)

FUMETERRE

AUBEPINE



ABSINTHE

GELSEMIUM

HAMAMELIS

ORTHOSIPHON

Rosé
Jaune
Bleu clair ++
Jaune pâle
Bleu ++
Jaune pâle
Bleuté
Jaune pâle
Vert fl. ++
Jaune pâle

Rosé
Bleu violacé
Bleu ++
Jaune
Bleu fl. ++
Bleu
Jaune-Ocre
Jaune-Ocre
Ocre pâle

Rosé
Bleuté
Bleu
Brun violacé
Bleu foncé
Bleu
Bleu clair
Ocre
Jaune clair
Ocre pâle

Rosé
Traces bleutées
Traces bleutées
Traces ocre
Bleu ++
Crème
Jaune clair
Ocre pâle

NOISETIER

NOYER

GRINDELIA ROBUSTA

VISCUM ALBUM (baies)

Rose
Ocre
Bleu ++
Bleu-vert +
Bleuté
Bleu violacé +
Crème
Bleu

Bleu ++
Bleu +
Crème bleuté +++

Rose
Bleu-violet
Vert clair
Ocre
Ocre
Ocre ++
Bleu +
Crème +
Crème
Crème

Rose
Bleuté
Bleuté
Crème +
Bleuté
Crème +
Crème +
Crème +
Crème +
Crème

ERYSIMUM CHEIRANTHOIDES ERYSIMUM OFFICINALE

en lumière U.V. filtrée, qui n'apporte dans la majorité des cas que des successions de couleurs sans grand intérêt.

L'utilisation des réactifs révélateurs, largement utilisés à l'heure actuelle (cf. chapitre I, page 24) en fonction des principes actifs signalés dans la plante, apportent des éléments précieux pour la diagnose. Il est toujours préférable de faire migrer la substance de référence au cours d'analyse, malheureusement, pour de nombreuses plantes, nous ne possédons pas toujours de substance témoin dans nos laboratoires. Nous avons réalisé dans le cadre de ce travail, lorsque cela a été possible, une étude que l'on peut schématiser ainsi :

ABSINTHE.

Présence de dérivés flavoniques (Artémiséline-Artémétine) mélange azéotrope (Rf 0,84) et de dérivés coumariniques — PARTRIDGE (Rf 0,46).

AUBÉPINE.

Quercétine (PARTRIDGE, Rf 0,84) confirmée par témoin.

Choline (PARTRIDGE, Rf 0,58), confirmée par témoin.

Acide chlorogénique (PARTRIDGE, Rf 0,71) confirmée par témoin.

Esculétine (PARTRIDGE, Rf 0,51) confirmée par témoin.

Sapogénine triterpénique décelée par le réactif au trichlorure d'antimoine.

Acide caféique (phase aqueuse de PARTRIDGE) (spot 0,78) confirmé par témoin.

ARNICA.

Deux dérivés flavonoïdes (mélange (3-1-3-3) à Rf 0,60 et 0,30.

Choline.

Alcools triterpéniques (mélange de PARTRIDGE à Rf 0,97).

ERYSIMUM.

Choline.

Absence de glucosides cardiotoniques (réaction de TESCHE négative).

FUMETERRE.

Acide fumarique retrouvé à 0,80 avec solvant (méthanol - eau 7-3) (Bleu de bromothymol).

Alcaloïdes (protopine) révélés par le réactif de DRAGENDORFF.

GELSEMIUM.

Méthylesculétine confirmé au Rf 0,90 (PARTRIDGE - phase organique).

Alcaloïdes (gelsémine) révélés par les réactifs de DRAGENDORFF et à l'iodo-platinate de potassium (spots de Rf 0,80 et 0,90 - mélange butanol - acide chlorhydrique - eau) (85-15-eau).

GRINDÉLIA.

Confirmation de la présence des dérivés stéroliques et des bases aminées, en particulier de la choline.

GUI.

Saponosides triterpéniques à Rf 0,97, 0,42 et 0,27 (PARTRIDGE).

Choline.

Visciflavonoïde (solvant 3-1-3-3) Rf 0,56.

HAMAMÉLIS.

Acide chlorogénique, quercétroside et choline, acide gallique, spot 0,76 (PARTRIDGE) confirmés à l'aide de témoins.

Hamamélitanin.

NOISETIER.

Myricitroside Rf 0,73 (PARTRIDGE) Rf 0,68 (mélange azéotrope).

NOYER.

Dérivés flavoniques Rf 0,78 et 0,71 (PARTRIDGE) Rf 0,81 et 0,93 (mélange azéotrope).

Tanin catéchique Rf 0,85 (3-1-3-3) Rf 0,80 (PARTRIDGE).

ORTHOSIPHON.

Choline Rf 0,58 (PARTRIDGE).

Dérivés flavoniques Rf 0,80 et 0,48 (mélange 3-1-3-3).

SAULE BLANC.

Salicoside spot 0,80 (PARTRIDGE).

Les réactions analytiques sur les teintures.

Les essais des teintures portent rarement une réaction spécifique permettant la diagnose ; néanmoins, dans certains cas, on peut surajouter à l'examen chromatographique, quelques vérifications chimiques. Ces essais ne doivent pas consister en des réactions générales de principes actifs (alcaloïdes ou hétérosides), à l'aide des réactifs généraux mis à la disposition des analystes, mais s'appliquer aux cas particuliers, en retrouvant un élément caractéristique de la drogue à déterminer.

Les types de préparations envisagés dans ce travail, n'ont pas permis d'appliquer constamment ces essais, cependant pour sept d'entre elles, nous donnons des caractères d'identité.

ABSINTHE.

a) *Recherche de l'absinthine* (principe amer).

10 teintures analysées.

Réaction positive 102, 103.

Réaction négative 100, 101, 106, 107, 108.

b) *Recherche de la thuyone*.

10 teintures analysées.

Toutes les réactions sont positives.

c) *Réaction MONNIER et DUPARC*.

Réaction positive 102, 103, 104, 106, 110, 107.

Réaction négative 100, 105, 108.

AUBÉPINE.

18 teintures et extraits fluides analysés.

Recherches des saponosides.

Réaction positive T. 700, 702, 704.

E. 720, 721.

Réaction négative T. 705, 706, 707, 708, 709.

E. 722, 723, 724, 725, 726.

FUMETERRE.

18 teintures et extraits fluides analysés.

Recherche de la protopine.

Réaction positive T. 804, 808, 812.

E. 823, 824.

Réaction négative T. 801, 802, 803, 805, 809, 807,
810, 811.

E. 822, 825.

GELSEMIUM.

20 teintures et extraits analysés.

Recherche de la β méthylesculétine.

Toutes les réactions sont positives.

GRINDÉLIA.

14 teintures et extraits fluides analysés.

Recherche des saponosides.

Réaction positive T. 250, 251, 252, 253, 254, 255

E. 260, 262, 263, 264, 265.

Réaction négative T. H. 256.

GUI.

20 teintures et extraits fluides analysés.

Recherche des saponosides.

Réaction positive T. 650.

E. 680, 686.

Réaction négative T. 651, 652, 653, 654, 655, 656.

NOYER.

12 teintures et extraits fluides analysés.

a) Recherche de la juglone.

Toutes les réactions sont négatives.

b) Recherche des quinones.

Toutes les réactions sont positives, sauf pour les extraits 411 et 415.

Nous n'avons pas trouvé de réactions pour : Erysimum, Saule, Orthosiphon, Arnica, Noisetier, Hamamélis.

Comparaison entre préparations témoins et préparations commerciales.

Le but de ce travail était de préciser les conditions dans lesquelles une identification était possible pour les préparations galéniques commerciales. Les résultats consignés dans le tableau ci-contre illustrent notre démonstration (page 125).

L'examen de ce tableau dégage les grandes lignes des observations que nous avons pu effectuer :

— Les formes galéniques préparées avec des drogues prélevées en herboristerie donnent généralement des résultats positifs. La diagnose est possible pour Absinthe, Arnica, Hamamélis, Noisetier, Orthosiphon, Gelsemium, Grindelia.

— Les formes galéniques des plantes, dont nous avons réalisé l'étude sur des échantillons prélevés dans les conditions habituelles de cueillette, puis comparées à du matériel d'herboristerie, amènent très souvent des variations telles, que la diagnose est difficile. C'est le cas de l'Aubépine, du Noyer, du Saule, de l'Erysimum, du Gui et de la Fumeterre. Pour cette dernière, la vérification de l'espèce s'impose. Signalons cependant, que plusieurs drogues à principes actifs nettement définis, d'usage plus habituel que celles indiquées dans ce travail, doivent donner de bons résultats avec cette technique.

<i>Nom de la plante</i>	<i>Numéro de la préparation témoin</i>		<i>Résultats positifs</i>	<i>Résultats négatifs</i>
	<i>cueillie</i>	<i>herboristerie</i>		
Absinthe	T. 102-103-104	T. 100-101	T. 105-106-108 110	T. 107
Arnica		T. 600 E. 620	T. 601-602-603 604-605 E. 621-622	
Aubépine	T. 700-701-702 703 E. 720-721	T. 704	T. 705-706 E. 722-723-724	T. 707-708-709 E. 725-726
Erysimum	T. 900-901	T. 902	T. 905-906-908 E. 920-921	T. 904-907 E. 922-923
Fumeterre	T. 800-801-802 803	T. 804-805	T. 809 E. 822-823-824	T. 807-808 E. 820-821-825
Gelsemium		T. 200	T. 201-202-203 204-205 E. 206-207-208 209 + homéo- pathiques	
Grindélia	T. 251	T. 250 E. 260	T. 252-253-254 255-256 E. 261-262-263	E. 264-265-266
Gui	T. 651-652-653 654	T. 650-655 E. 680	T. 656-657-658 659-660 E. 684-685	T. 661-662 E. 681-682-683
Hamamélis		T. 350 E. 370	T. 351-352-353 354-355-356 357 E. 371-372-373 374-375-376	T. 358
Noisetier		T. 300-301 E. 310	T. 302-303-304 305-306 E. 311-313-314 315-316	E. 312
Noyer		T. 400 E. 410	T. 401-402-403 404 E. 413	E. 411-412-414 415-416
Orthosiphon		T. 450 E. 470	T. 451-452-453 454-455 E. 473-472-471 475	E. 474
Saule	T. 500-501-502	T. 503		T. 505-506-507 508 E. 511-512-513 514-515-516 517-518

Observations générales sur la chromatographie des préparations galéniques.

Les difficultés relatées* dans ce travail, proviennent très souvent d'un matériel essentiellement variable dans sa composition chimique.

Nous avons pu constater :

1. Que la plante cueillie, puis séchée et enfin stockée avant la préparation galénique, présente dans le temps une variation dans la composition et la couleur de fluorescence, lors de l'examen chromatographique.

2. Que chaque préparation constitue un cas particulier qu'il faut traiter en fonction de la composition chimique de la plante, or, pour certaines drogues analysées dans ce travail, la composition en principes actifs est peu connue (exemple Fumeterre, Erysimum).

3. Qu'après stockage les préparations galéniques, de nombreux cas, donnent des chromatogrammes à faible fluorescence, différents de ceux obtenus à partir des formes galéniques préparées récemment dans les mêmes conditions.

4. Enfin, lorsqu'il s'agit de drogues non inscrites au Codex, la préparation galénique dépend du fabricant.

Le solvant et même la partie utilisée peuvent varier. Il devient, dans ces conditions difficile, de comparer des teintures ou des extraits fluides.

Les résultats négatifs obtenus avec notre matériel (cf. p. 123), peuvent s'expliquer en fonction des observations relatées ci-dessus.

La chromatographie sur papier. Importance dans le contrôle.

Malgré les restrictions apportées dans ce travail, la chromatographie sur papier, faisant une large utilisation des solvants et des réactifs révélateurs apporte, par sa simplicité et sa précision, des moyens supplémentaires dans les méthodes de diagnose des préparations galéniques végétales.

Nous avons pu montrer, à l'aide d'exemples, que des analyses répétées sont reproductibles dans la répartition des taches, ce qui permet un contrôle dans les conditions précitées.

La photographie en couleur de fluorescence est possible, à l'aide de filtres spéciaux, et l'on peut donc garder une référence témoin pour chaque préparation.

Dans les analyses, cette technique permet de montrer la possibilité de distinguer deux préparations effectuées avec des espèces végétales différentes. Ainsi les teintures d'*Erysimum officinale* et *Erysimum Cheirantoïdes* *Fumaria officinalis* et *Fumaria capreolata*, *Salix alba* et *Salix capræa*.

Elle permet également de comparer et différencier les teintures d'Hamamélis et de Noisetier en situant la présence de deux flavones (Quercétroside et Myricitroside).

D'opposer les deux teintures de Grindélia (drogue d'importation et drogue française).

De rendre possible la diagnose de deux teintures préparées avec des parties de plantes différentes. Ainsi, les teintures de baies et de feuilles de Gui, de sommités fleuries d'Aubépine et de feuilles.

Dans certains cas, on peut distinguer deux formes galéniques (teintures et extraits fluides) mais dans l'ensemble, pour le matériel utilisé dans ce travail, nous n'avons pas obtenu de bons résultats. Signalons toutefois, que la préparation des extraits fluides de drogues non inscrites au Codex, est faite avec des solvants très variables (eau ou éthanol à différents titres) ce qui empêche toute généralisation dans l'examen.

Plusieurs observations ont permis d'apporter des éléments de diagnose pour des préparations anciennes. L'examen chromatographique dans ce cas, a révélé la possibilité de « dater » ces formes galéniques. Cette technique est donc intéressante dans ce contrôle.

Comparaison entre teintures allopathiques et homéopathiques.

Les teintures-mères homéopathiques étant des alcoolatures, on aurait pu considérer que la chromatographie sur papier apporte un élément de différenciation avec les teintures allopathiques.

De l'étude entreprise, bien que le nombre de préparations soit insuffisant pour amener des conclusions générales, nous pouvons conclure que deux préparations effectuées avec la même plante donnent très souvent des chromatogrammes identiques, par contre, on note des différences sensibles, lorsqu'il s'agit de parties de plante différentes (exemple Hamamélis).

CONCLUSIONS

I. — L'objet de ce travail a consisté dans une étude comparative :

- a) des préparations faites avec des plantes cueillies ;
- b) des préparations faites avec des plantes d'herboristerie ;
- c) des préparations commerciales.

206 teintures et extraits fluides ont été examinés provenant de 13 plantes différentes et d'usage courant.

II. — Nous avons adopté la chromatographie circulaire qui donne des bandes bien délimitées alors que la chromatographie verticale donne souvent des trainées. Nous avons préféré la technique qui consiste à découper des bandes au centre d'une feuille, d'y déposer l'échantillon et de tremper ces bandes dans le solvant.

III. — Les résultats obtenus montrent que sept plantes donnent des résultats positifs : l'absinthe, l'arnica, le gelsémium, le grindélia, l'hamamélis, le noisetier, l'orthosiphon et de plus, les teintures de noyer.

Les résultats ont été négatifs pour l'aubépine, l'érysimum, la fumeterre, le gui et les extraits fluides de noyer.

IV. — L'examen comparatif permet dans certains cas particuliers d'apprécier le vieillissement de la teinture, l'espèce végétale, l'origine géographique, et les falsifications.

V. — La chromatographie sur papier et en particulier la chromatographie circulaire est une méthode très valable pour ce genre de travail, mais chaque préparation végétale reste un cas particulier qu'il faut étudier en fonction des composants chimiques de la plante.

Le Doyen
H. HERMANN

Le Président de la Thèse,
G. NÉTIEN

Vu et permis d'imprimer :
Lyon, le 24 Mai 1961

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABELSON D. — Photographie ultra-violette des spots fluorescents sur les chromatogrammes d'extraits biologiques. *Nature*, 1960, 188, 850-1.
2. ALLÈGRE (Mlle L.). — Contribution à l'étude de l'identification des teintures-mères végétales homéopathiques. *Thèse Doctorat Univ.* (Pharm.), Lyon, 1956.
3. BASU N. K. et SINGH H. — Recherches sur *Orthosiphon pollidus*. Etude chimique préliminaire et extraction de l'orthosiphène. Isolement de choline et de bêtaïne. *J. An. pharm. Assoc.*, 1956, 45, 595-601.
4. BAYER I. — Contribution à l'étude des substances d'origine végétale par chromatographie sur papier. *Acta Polon. Pharm.*, 1960, 17, 237-41.
5. BERLINGOZZI S., SERGHI G. et NICHI P. — La sperimentale (Sec. chim. biol.), 1952, 3-15.
6. BOUCHARDY M. — Etude de quelques teintures non officinales à l'aide de la chromatographie sur papier. *Pharm. Acta Helv.*, 1951, 26, 360.
7. BOUCHERLE M. A. — Extrait de noyer. Identification. Titrage. *Ann. Pharm. Franç.*, 1949, 7, 665-669.
8. BÜCHI J. et SCHUMACHER H. — Die Reinheitsprüfung der Alkaloïde mit Hilfe der papier chromatographie. *Pharm. Acta Helv.*, 1957, 32 (n° 7) : 403-409 (Hydrastis) ; 1957, 32 (n° 7) : 273-288 (Opium) ; 1937 (32 (n° 7) : 194-204 (Coca).
9. CARLES J. — Nouvelle technique de chromatographie circulaire. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1955, T. 37, n° 4, p. 521-523.
10. CARONNA G. — *Chimica et Industria*, 1955, 37, 113 (cf. LEDERER n° 31).
11. CONSDEN R., GORDON A. H. et MARTIN A. J. P. — Qualitative analyse of proteins : a partition chromatographic method using paper. *Bioch. J.*, 1944, 38, 224.
12. DAUPHIN J., MANGARNY M., BERGER J. A. et DORIER Ch. — Contribution à l'étude de la chromatographie centrifuge. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, V. 11-12, 2110, 3.

13. DENOEL A. — Application de la chromatographie de partage sur papier à l'analyse des préparations galéniques de Craetaegus. *J. Pharm. Belg.*, 1952, 7, 516.
14. DI BACCO. — Sulla Identificazione Degli Estratti Di Plante Medicinali. *Boll. Chim. Farm.*, n° 9-10, 124-129, 1948.
15. DIETERLE H. et ENGELHARD K. — Zur Kenn. der inhalisstoffe der Arnica Montana. *Arch. Pharm.*, 1956, n° 2, T. 61, 289.
16. FAUGERAS J. et DILLMAN G. — Les Aconits et leurs alcaloïdes. *An. Ph. Fr.*, 1960, T. 17, n° 7-8, 466-474.
17. FRANCK R. — Chromatographische Adsorptionanalyse in der Pharmazie. *Arch. der Pharm.*, 1937, 275, 125.
18. GAITON P. Y. et AIRAN J. W. — *An. Chem.*, 1956, 28, 1096 (cf. LEDERER n° 31).
19. GANSEHIRT H. — La chromatographie sur couche mince et l'analyse des médicaments. *Arch. Pharm.*, 1960, 293, 925-33.
20. GIRI K. V. — A simple paper chromatography method for the study of transamination reaction. *Nature*, 1952, 170, 1025.
21. HAGEDORN P., EMLING H. et WULF. — Die papierchromatographie von Urtinkturn. *Deutsche Apotheker Zeitnng*, 1952, 92 (n° 52) : 986-990.
22. HENRY T. A. — Thé plant alcaloids. Edit. J. et A. Churchill, Londres, 1 vol., 1949.
23. HOFF G. — Chromatographie circulaire sur papier. *Med. Norsk. Farm. Selbst*, 1960, 22, 85-95.
24. HÖRHAMMER L. et LEUE K. W. — Die papierchromatographische Beurteilung der Tinkturen und fluidextrate des DAB6. *Arch. des Pharm.*, 1955, 268 (n° 8/9), 377-388.
25. JAMINET F. — La microchromatographie de partage sur papier dans l'analyse phytochimique. *J. Pharm. Belg.*, 1953 (N. S.) 8, 339.
26. JAMINET F. — Recherche sur la caractérisation des extraits végétaux et animaux dans les spécialités pharmaceutiques et les médicaments composés. *J. Pharm. Belg.*, 1957, n° 3-4, 87-100.
27. JAMINET F. — L'analyse des spécialités pharmaceutiques à base d'extraits végétaux et animaux au moyen de la chromatographie sur papier. *Il Farmaco*, 1959, IV, fasc. 2, 120-130.
28. JANOT M., SAIAS E. et FOUCHER M. — Chromatographie sur papier de quelques glucosides végétaux. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1953, 35, 1101-1110.
29. LANG W. — *Deutsche Apotheker Zeitung*, 1951, 91, 125.
30. LATOUR R. — Contribution à l'étude de quelques quinones d'origine végétale. *Thèse Univ. Paris (Pharm.)*, 1957.
31. LEDERER E. — Chromatographie en chimie organique et biologique. Vol. 1, Masson, 1959.

32. MAC DONALD H. J., BERMES E. W., SHEPHERD H. B. — *Chromatog. Methods* 2, n° 1, 1957, 1.
33. MC DONALD H. J., MC KENDALL L. V., BERMES E. W. — *J. Chromatog.* I (1958), 259.
34. MC DONALD H. J., RIBEIRO L. P., BANASZAK L. J. — *Anal. Chim.*, 1959, 31, 825.
35. MARENGHI I. — *Cromatographia ed elettroforsi sur carta delle tincture di Arnica Montana. Aten. Parmense*, 1959 mars, fasc. 2, vol. XXX, 272-279.
36. MERZ K. W. et FRANCK R. — *Chromatographische adsorption-analyse in der Pharmazie. Arch. der Pharm.*, 1937, 275, 345.
37. MISS A. et coll. — *Contribution à la chromatographie circulaire. Ana. Chem. Acta*, 1959, 165, 1-6.
38. MIRIMANOFF A. et HAKIM A. — *Chromatographie sur papier de quelques teintures alcaloïdiques de la Pharmacopée Suisse. Arch. Sc. Soc. Phys. Hist. nat.*, Genève, 1951, 4, 335.
39. MUNIER R. et MACHEBEUF M. — *Microchromatographie de partage des alcaloïdes et de diverses bases azotées biologiques. Soc. Chim. biol.*, 1949, 31, 1144 ; 1950, 32, 192 ; 1951, 33, 846 ; 1951, 33, 1919 ; 1952, 34, 204.
40. NÉTIEN G., BOIRON J. et ALLÈGRE (Mlle L.). — *De la diagnose des teintures homéopathiques. Quelques procédés de caractérisation. C. R. Soc. Pharm. de Lyon*, mars 1956.
41. NÉTIEN G., BOIRON J. et ALLÈGRE (Mlle L.). — *De la diagnose des teintures homéopathiques. Quelques procédés de caractérisation. Bull. Soc. Pharm. de Lyon*, 1957, 1, (n° 1) : 26.
42. NÉTIEN G., BOIRON J. et ROUX (Mlle J.). — *La chromatographie circulaire et son application dans la caractérisation des teintures végétales. Bull. Soc. Pharm. Lyon*, T. III, n° 4, 105-110.
43. NÉTIEN G., BOIRON J. et SAINT-BLANCARD J. — *Identification des teintures-mères homéopathiques d'origine végétale par électrophorèse sur papier. Bull. Soc. Pharm. de Lyon*, nov. 1958.
44. PARIS R. — *Caractérisation et dosage des dérivés hétérosides par chromatographie sur papier. Produits pharmaceutiques*, 1960, 15, 347-52.
45. PARIS R. — *Chromatographie sur papier de quelques dérivés flavoniques. Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, 34, 767.
46. PARIS R. — *Utilisation de la chromatographie et de l'électrophorèse pour l'étude des médicaments d'origine végétale. Journ. Pharm. Belg.*, 1956, 38-9.
47. PARIS R. — *Application de la chromatographie à la caractérisation et au contrôle des médicaments d'origine végétale*

(Conférence des Journées Pharmaceutiques Françaises, Octobre 1955). *Problèmes et Techn.*, 1955, n° 25.

48. PARIS R. et MOYSE (Mme H.) — Caractérisation de la choline par chromatographie sur papier chez quelques plantes médicinales (Acad. Pharm., 5-6-1956). *Ann. Pharm. Fr.*, 1956.
 49. PARIS R. et VIEJO J. P. — Identification des drogues simples et contrôle des médicaments végétaux par chromatographie sur papier. *Ann. Pharm. Fr.*, 1955, 13, 424.
 50. PARTRIDGE J. M. — Filter paper partition chromatography of sugars. *Biochem. J.*, 1948, 42, 238.
 51. PARTRIDGE J. M. — Chromatography and its applications in Pharmacy. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1952, 4, 217.
 52. PERSSON A. — A direct method of determining salicin by paper chromatography. *J. Chromatography*, 1958, 1, 269-270.
 53. PEYRON L. — Chromatographie radiale, mise au point. *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, n° 6, 1243.
 54. REZNICK A. B. — La myricétine : un flavonol caractéristique des Hamamélidacées et Anacardiacees. *Z. Naturforsch.*, 1960, 15b, 247, 51.
 55. RUTTER. — Modified technic in filter paper chromatography *Nature*, 1948, 161, 428 ; 1949, 163, 407.
 56. SAINT-BLANCARD J. — Identification des Teintures-mères végétales homéopathiques par électrophorèse et chromatographie sur papier. *Thèse doctorat* (Univ. Pharm. de Lyon, 1959).
 57. SAVOIA F. — Modificazioni alla tecnica cromatografica. *Il Farmaco* (Ed. Pr.), 1958, n° 13, 598-614.
 58. SCHINDLER H. — Beitrage zu einem Ergänzungsbuch für das Homeopathische Arzneibuch *Arzn. Forsch.*, 1951, 1, pp. 43-90, 140, 186, 235, 283, 323, 421.
 59. SCHINDLER H. — Inhaltsstoffe und Prüfungsmethoden homöopathisch verwendeter Heilpflanzen. Ed. Cantor Aulendorf, 1955.
 60. SCHMID H., STEINEGGER E. — Zur Kenntnis der Lobelia syphilitica Alkaloide. *Pharm. Acta Helv.*, 1957, 32, 205-206.
 61. SUSPLUGAS J., LALAUURIE M., PRIVAT G. et CHICAYA P. — Recherche et caractérisation chimique des Fumeterres Languedociennes. *Bull. Soc. Pharm.*, 1957, 134-137.
 62. VIEJO J. P. — Identification des drogues et contrôle des médicaments d'origine végétale par chromatographie sur papier. — *Thèse doctorat Univ.* (Pharmacie), Paris, 1956.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	11
INTRODUCTION	13
HISTORIQUE	15

PREMIÈRE PARTIE

CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE SUR PAPIER

Les procédés	19
Appareils utilisés	20
Comparaisons entre chromatographie circulaire et chromatographie verticale	22
Méthode employée	22
Révélation des spots	23
Interprétation des spots. Calcul des Rf	25
Représentation graphique	26

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE CIRCULAIRE DE QUELQUES PREPARATIONS GALÉNIQUES

Absinthe officinale	29
Arnica	34
Aubépine	39
Erysimum	47
Fumeterre	52
Gelsemium	60

	Pages
Grindélia	66
Gui	73
Hamamélis	82
Noisetier	89
Noyer	95
Orthosiphon	101
Saule blanc	106

TROISIÈME PARTIE

ENUMERATION DES ANALYSES EFFECTUEES

Résultats généraux	118
CONCLUSIONS	129
BIBLIOGRAPHIE	131
